Zur Kenntnis der Ozoneinwirkung und der Ozonide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau,

vorgelegt von

Hermann Düll

aus Heidelberg.

Quakenbrück

Druck: Handelsdruckerei C. Trute

1933.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1932.

Gedruckt mit Genehmigung des
Referenten.

Dekan: Professor Dr. G. v. Hevesy.
Referent: Professor Dr. H. Staudinger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung des Vorstandes der Organischen Abteilung am Chemischen Universitätslaboratorium Freiburg im Breisgau, Professor Dr. F. Gottwalt Fischer, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich an dieser Stelle herzlich für seine vielen Ratschläge und sein Interesse bei der Durchführung der Arbeit.

Inhalt.

Seite

Theoretischer Teil.

Einleitung 1

I. Teil. Die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde und Ketone . 3

1. Die Untersuchungen von C. Harries 3
2. Die Produkte der Aldehydozonisation 4
3. Der quantitative Verlauf der Aldehydozonisation . . 4
4. Mitbeteiligung des Sauerstoffs bei der Ozonisation der Aldehyde in Lösung 5
5. Bedingungen der Sauerstoffbeteiligung 6
6. Erklärung der Überwerte 6
7. Die Ozonisation der Ketone 7

II. Teil. Zur Kenntnis der Ozonide 9

A. Die quantitative Bestimmung der Ozonaufnahme von Olefinen 9

1. Ozonisation von Cyclohexen 9
2. Ozonisation von Ölsäure 11
3. Ozonisation einiger anderer Olefine 12

B. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs von Ozoniden 12

1. Ausführung der Bestimmung 13
2. Erläuterung der gefundenen Resultate 13

C. Katalytische Mikrohydrierungen von Ozoniden . . . 14

1. Ausführung der Bestimmung 14
2. Erläuterung der gefundenen Resultate 15

D. Umlagerung von Ozoniden 15

1. Umlagerung von Cyclohexenozonid 15
2. Umlagerung von Ölsäureozonid 16

a) Erste Umlagerungsreaktion 16
b) Zweite Umlagerungsreaktion 17

E. Überozonisation von Ölsäure 18
1. Experimentelle Feststellungen 18
2. Oxozonidtheorie 18
3. Deutung der experimentellen Ergebnisse 19
F. Über Cyclohexenmoloxyd 20
G. Oxydative und reduktive Ozonidspaltungen 21
1. Chromsäurespaltung von Ölsäureozonid 21
2. Permanganatspaltung von Ölsäureozonid 22
3. Spaltungen mit anderen Oxydationsmitteln . . . 22
4. Reduktive Ozonidspaltungen 23
5. Katalytische Hydrierung von Ozoniden 23
6. Ozonidspaltung mit Grignardverbindungen . . . 25
Zusammenfassung 26

Experimenteller Teil.

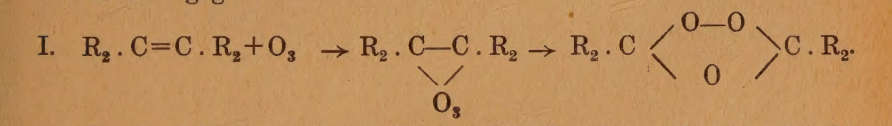
I. Teil. Die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde und Ketone . 27
1. Darstellung der Persäuren 27
2. Quantitative Bestimmung der Ozonisationsprodukte . 28
3. Mitbeteiligung des Sauerstoffs bei der Ozonisation in Lösung 30
a) Einfluß der Aldehydkonzentration 32
b) Einfluß der Temperatur 34
c) Einfluß des Lösungsmittels 34
d) Einfluß der Ozonkonzentration 35
4. Gasvolumetrische Bestimmungen 35
5. Ozoneinwirkung auf Ketone 37
II. Teil. Zur Kenntnis der Ozonide 38
A. Bestimmung der Ozonzahl 38
1. Ozonisation von Cyclohexen 39
a) Einfluß der Cyclohexenkonzentration . . . 39
b) Einfluß des Lösungsmittels 39
c) Einfluß der Ozonkonzentration 39
2. Ozonisation von Ölsäure 42
3. Ozonisation von Cyclopenten 42
4. Ozonisation von Terpentinöl 42
5. Ozonisation von einigen anderen Olefinen . . . 43
6. Gasvolumetrische Bestimmungen 43
B. Darstellung und Analyse der Ozonide 45
1. Darstellung des polymeren Cyclohexenozonids . . 45
2. Darstellung des Ölsäureozonids 46
3. Darstellung einiger anderer Ozonide 46

C. Bestimmung der Sauerstoffzahl 47
1. Cyclohexenozonid 47
2. Ölsäureozonid 47
3. Einige andere Ozonide 48
D. Bestimmung der Wasserstoffzahl 48
1. Cyclohexenozonid 48
2. Ölsäureozonid 48
3. Einige andere Ozonide 49
E. Umlagerung von Ozoniden 50
1. Veränderung von Ölsäureozonid: 50
a) Beim Aufbewahren im Vakuum 50
b) Beim Aufbewahren im Einschmelzgefäß . . . 50
c) Untersuchung der Esterbildung 52
2. Veränderung von Cyclohexenozonid: 53
a) Beim Aufbewahren an der Luft 53
b) Beim Aufbewahren unter N_2 im Einschmelzgefäß . 54
F. Veränderung normaler Ozonide durch Überozonisation . 54
G. Über Cyclohexenmoloxyd 55
H. Oxydative Ozonidspaltungen 56
1. Spaltung von Ölsäureozonid mit Chromsäure . . 56
2. Spaltung von Ölsäureozonid mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 57
3. Spaltung von Ölsäureozonid mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung 57
4. Spaltung von Ölsäureozonid mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali 57
5. Spaltung von Cyclohexenozonid mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali 58
6. Spaltung von Ölsäureozonid mit konzentrierter Salpetersäure 58
7. Spaltung von Ölsäureozonid mit Caro'scher Säure . 59
8. Spaltung von Ölsäureozonid mit anderen Oxydationsmitteln 59
9. Katalytische Oxydation von Ozoniden 61
J. Reduktive Ozonidspaltungen 61
Spaltung von Ölsäureozonid mit:
1. Ferrocyankalium 61
2. Bisulfitlauge 62
3. Natriumhydrosulfit 63
4. Spaltung von Cyclohexenozonid mit Natriumhydrosulfit 63

5. Katalytische Hydrierung von Ozoniden . . . 63
a) Ölsäureozonid 63
b) Cyclopentenozonid 64
c) Cyclohexenozonid 65
d) Mesityloxydozonid 66
6. Reduktive Spaltung mit Grignardverbindungen . . 67
a) Ölsäureozonid und Phenylmagnesiumbromid . . 67
b) Ölsäureozonid und Äthylmagnesiumbromid . . . 67
c) Cyclohexenozonid und Äthylmagnesiumbromid . . 68
d) Geraniolozonid und Äthylmagnesiumbromid . . 68

Theoretischer Teil.

Die Ozoneinwirkung scheint bei vielen organischen Verbindungen in erster Reaktionsphase prinzipiell gleichartig zu verlaufen, indem das ganze Ozonmolekül angelagert wird. Im Falle der Ozoneinwirkung auf Olefine entstehen dabei mehr oder weniger stabile Verbindungen, die Ozonide. Diese sind von Harries (Lit. 1) [1]. zum erstenmale eingehend untersucht und als Anlagerungsverbindungen von einem Mol Ozon an die olefinische Bindung erkannt worden. Über die Konstitution der Ozonide [2]) sind in neuerer Zeit Untersuchungen von H. Staudinger (Lit. 2) durchgeführt worden. Auf Grund reduktiver Spaltungen von Ozoniden, die Aldehyde lieferten, kam er zu der Ansicht, daß es sich bei den Ozoniden nicht mehr um einfache Anlagerungsprodukte von Ozon an die doppelte Bindung handelt; diese sind vielmehr wenig beständig und unter Spaltung der Kohlenstoffbindung lagern sie sich in stabile Fünfringe um,zyklische Acetale mit einer Peroxydbindung bildend, denen er den Namen Iso-ozonide gegeben hat.



Durch Arbeiten von A. Rieche (Lit. 3), der refraktometrische Untersuchungen und Ultraviolettabsorptionen an Oziniden durchführte, hat die Staudingersche Iso-ozonidformel eine weitere Bestätigung erfahren.

Bei Äthern und Alkoholen, deren Ozonisation von F. G. Fischer (Lit. 4) untersucht wurde, ist ein primäres Anlagerungsprodukt des Ozons, dessen Annahme den Reaktionsverlauf verständlich macht, nicht isolierbar, sondern die Reaktion verläuft sofort weiter. Die

---

[1]) Literaturverzeichnis Seite 69 ff.

[2]) In der vorliegenden Arbeit sind unter der Bezeichnung Ozonide Iso-ozonide nach H. Staudinger verstanden.

Ozonisation der Äther führt dabei im wesentlichen unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu Aldehyden und Estern:

$$\text{II.}\quad R.CH_2.O.CH_2.R+O_3 \begin{cases} \nearrow H_2O_2+R.CO.O.CH_2R \\ \searrow H_2O_2+2R.CHO, \end{cases}$$

die primärer Alkohole zu Wasserstoffsuperoxyd und Aldehyden:

$$\text{III.}\quad R.CH_2OH+O_3 \rightarrow H_2O_2+R.CHO.$$

Beiden Umsetzungen gemeinsam ist die hydrierende Aufspaltung des Ozonmoleküls zu Wasserstoffsuperoxyd und die Anlagerung des dritten Ozonsauerstoffs an den organischen Rest.

An diese Ergebnisse anschließend sollte die Ozoneinwirkung auf Aldehyde untersucht werden, wobei im wesentlichen zwei Gesichtspunkte maßgebend waren. Es sollte zunächst der Verlauf der Reaktion geprüft und dabei festgestellt werden, ob Übereinstimmung mit den Ozonisationen der Alkohole und Äther vorhanden ist. Ferner war zu untersuchen, welche Produkte bei dieser Reaktion gebildet werden, und schließlich war zu ermitteln, inwieweit Zusammenhänge zwischen Autoxydation und Ozonisation der Aldehyde bestehen.

An diese Untersuchungen, deren Ergebnisse im ersten Teil dieser Arbeit niedergelegt sind, schlossen sich Studien über Bildung und Zerfall von Ozoniden an. Bei der Ozonisation der Aldehyde war eine Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion beobachtet worden. Es sollte geprüft werden, ob bei der Bildung von Ozoniden dieselbe Erscheinung festzustellen ist. Wie weit aktive Sauerstoffbestimmungen und Hydrierungen zur Kennzeichnung von Ozoniden beitragen können, sollte durch Untersuchungen ihres Zerfalls mit Jodwasserstoff und katalytisch erregtem Wasserstoff geprüft werden. Schließlich sollte ermittelt werden, ob Ozonidspaltungen mit Oxydations- und Reduktionsmitteln Vorteile gegenüber anderen Darstellungsmethoden von Säuren und Aldehyden bieten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bilden den zweiten Teil der Arbeit.

I. Teil.

Die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde und Ketone.

(Lit. 5)

1. Die Untersuchungen von C. Harries.

C. Harries (Lit. 6) hat mit K. Langheld (Lit. 7) und R. Koetschau (Lit. 8) die Reaktion mit Ozon an zahlreichen Aldehyden untersucht. Er formulierte diese Umsetzung als eine Oxydation des Aldehyds zu Peroxyd.

$$\text{IV.}\quad R.\overset{H}{C}{=}O + O_3 \rightarrow R.\overset{H}{C}{=}O{=}O + O_2.$$

Letzteres ist ziemlich leicht zersetzlich. Beim Stehen, Erwärmen oder unter Einwirkung von Lauge lagert sich das Peroxyd zu Säure um:

$$\text{V.}\quad R.\overset{H}{C}{=}O{=}O \rightarrow R.C.OOH.$$

Das Formelbild bestätigte die Analyse der Oxydationsprodukte. Bei sehr langen Ozonisationen allerdings wurden sauerstoffreichere Produkte erhalten. Die jodometrisch ermittelten Werte des Peroxydsauerstoffs betrugen nur 20—30 % der berechneten. Der Fehlbetrag wurde durch die formulierte Umlagerung zu erklären versucht.

Das durch Ozonisation von Nonylaldehyd erhaltene Peroxyd unterschied sich von einem durch Verkochen von Ölsäureozonid erhaltenen Nonylaldehyd-Peroxyd. Zur Erklärung der Verschiedenheit der beiden Peroxyde wurde von Harries für das Aldehydozonisationsprodukt die Formel $RHC\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$ vorgeschlagen.

Wie die angeführten Untersuchungen zeigen, war die Frage der Ozonisation der Aldehyde noch in vielen Punkten ungeklärt, und ich ging davon aus, zu prüfen, ob tatsächlich derartige Peroxyde gebildet werden.

2. Die Produkte der Aldehydozonisation.

Um diese zu bestimmen, wurde Benzaldehyd in 2%iger Lösung in Tetrachlorkohlenstoff bei -10^{0} so lange mit 6%igem Ozon behandelt, bis die Lösung durch überschüssiges Ozon blau gefärbt war. Letzteres läßt sich durch kurzes Evakuieren leicht entfernen. Die Lösung gibt, mit Jodkali behandelt, starke Jodausscheidung und verbraucht Natronlauge. Wenn man die Lösung mit Lauge im Überschuß behandelt, so gibt der Tetrachlorkohlenstoff nach Trennung der beiden Schichten keine Peroxydreaktion mehr. Die alkalische Lösung zeigt aber, mit Schwefelsäure angesäuert, starke Jodausscheidung und das durch Säure ausgeschiedene Substrat läßt sich in Äther aufnehmen. Dadurch war klar erwiesen, daß Peroxyde nicht gebildet werden; es entstehen bei der Einwirkung von Ozon auf Aldehyde vielmehr neben den entsprechenden Säuren Produkte, welche sich wie Persäuren verhalten. Diese lassen sich aus den Ozonisationsprodukten ziemlich leicht gewinnen. Denn die Trennung von den entsprechenden Säuren gelingt bei den Fettsäuren durch Behandeln der ozonisierten Lösung mit Natriumbikarbonat: Die schwachsauren Persäuren sind einer Salzbildung nicht fähig. Sie lassen sich nur mit starkem Alkali dem Lösungsmittel entziehen. Durch Ansäuern, Aufnahme in Äther und fraktionierte Destillation wurden sie ziemlich rein gewonnen. Alle Operationen müssen bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, da die Persäuren stark alkaliempfindlich sind und sonst zersetzt werden.

Auf diesem Wege wurde Butterpersäure, Oenanthpersäure und Isovalerianpersäure dargestellt und gekennzeichnet. Die Trennung der Benzopersäure gelingt quantitativ nach A. von Baeyer (Lit. 9) über das wasserunlösliche Bariumperbenzoat. Die reine Säure wurde so in guter Ausbeute erhalten. Nach diesen Befunden wären die Aldehydperoxyde von Harries und seinen Mitarbeitern Gemische aus Säure, Persäure und noch nicht ozonisiertem Aldehyd gewesen. Dafür sprechen die von diesen Autoren angegebenen Reaktionen und Analysendaten.

Es ist somit bewiesen, daß Ozon auf Aldehyde unter Bildung von Säuren und Persäuren einwirkt. Danach ist anzunehmen, daß auch hier wie in Gleichung II und III das ganze Ozonmolekül zur Reaktion gelangt, und zwar als O (Säurebildung) und O—O (Persäurebildung)

$$\text{VI.}\quad 2R.CHO + O_2 \rightarrow R.\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH + R.\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—OH.$$

3. Der quantitative Verlauf dieser Reaktion

wurde bestimmt, indem man in eine gemessene Menge Aldehyd eine bekannte Ozonmenge einleitete. Darauf wurde die gebildete Säure durch Titration mit n/10 Lauge, Phenolphthalein als Indikator, be-

stimmt, ein Verfahren, bei dem Persäure nicht mit erfaßt wird. Die Persäure wird durch Titration der von ihr aus Jodkali freigemachten Jodmenge quantitativ bestimmt. Die Summe von Säure und Persäure mußte dann der eingeleiteten Ozonmenge entsprechen. Das Resultat dieser Untersuchung bestätigte die Annahme: pro Ozonmolekül fanden sich in den Reaktionsprodukten 3 Sauerstoffe wieder.

Das Verhältnis von Persäure zu Säure ist aber nicht 1 : 1, wie man nach Gleichung VI erwarten müßte, sondern es wird weit weniger Persäure erhalten. Das ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die gebildete Persäure in Sekundärreaktion mit dem Aldehyd tritt:

$$\text{VII.}\quad R.\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—OH + R.CHO \rightarrow 2R.\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH.$$

Diese Umsetzung verläuft aber bei den tiefen Temperaturen, — 10 bis — 20°, bei denen die Aldehyde ozonisiert wurden, nur sehr langsam. An Aldehyd-Säure-Persäuregemischen wurde dies durch Messung der Persäureabnahme innerhalb der Versuchszeiten festgestellt. Somit muß noch ein zweiter Reaktionsverlauf auftreten, bei dem nur Säure gebildet wird und der in Gleichung VIII seinen Ausdruck findet.

$$\text{VIII.}\quad 3R.CHO + O_3 \rightarrow 3R.\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH.$$

Durch VII und VIII ist der Reaktionsverlauf völlig erklärt. Er trifft aber nur zu für die Ozonisation unverdünnter Aldehyde, für Lösungen von Aldehyden, deren Konzentration kleiner ist als 1 %, oder für Ozonkonzentrationen, die 0,3 % nicht übersteigen.

4. Mitbeteiligung des Sauerstoffs bei der Ozonisation in Lösung.

In Aldehydlösungen, deren Konzentration aber größer als 1 % war, wurden bei Verwendung von 6%igem Ozon neuartige Beobachtungen gemacht. Die Ozonisation solcher Aldehydlösungen lieferte überraschenderweise Säure- und Persäuremengen, die sich nicht mehr durch den angewandten Ozonbetrag decken ließen. Es wurden Werte erhalten, welche pro Ozonmolekül z. B. die Einwirkung von 8 Sauerstoffatomen anzeigten. Die Ergebnisse wurden auch gasvolumetrisch nachgeprüft. Die Aldehydlösung wurde in einer mit Ozon-Sauerstoffgemisch von bekanntem Gehalt gefüllten Bunte-Bürette zur Reaktion gebracht und die Volumenabnahme des Gases bestimmt. Die dabei gebildete Säure und Persäure wurde titriert, ihre Menge stimmte mit der beobachteten Volumenabnahme überein, übertraf jedoch bei weitem die angewandte Menge Ozon. Es muß somit der molekulare Sauerstoff an der Ozonisation der Aldehyde mitbeteiligt sein.

5. Bedingungen der Sauerstoffbeteiligung.

Zahlreiche Versuche haben gezeigt, daß die Beteiligung des Sauerstoffs an der Ozonisation der Aldehyde von einer Reihe von Faktoren abhängig ist, in erster Linie vom Aldehyd selbst. So war sie bei Lösungen verschiedener Konzentration von Acetaldehyd und Chloral nicht festzustellen. Dagegen treten die Überwerte bei Isovaleraldehyd, Butyraldehyd, Heptylaldehyd und Benzaldehyd auf. An diesen Aldehyden wurde beobachtet, daß auch die Konzentration der Aldehydlösungen einen bemerkenswerten Einfluß auf die Sauerstoffanregung ausübt. Bei Heptyl- und Benzaldehyd sind Überwerte in 2%iger Lösung kleiner als in 8—20%iger. Steigt die Konzentration weiter, so nimmt ihr Wert wieder ab. Bei Butyr- und Isovaleraldehyd sind dagegen die größten Überwerte in 2%iger Lösung gefunden worden.

Die Sauerstoffzahlen — darunter werden die Anzahl Sauerstoffatome verstanden, die pro Ozonmolekül reagiert haben — sind von der Art des Lösungsmittels abhängig. Wie Briner (Lit. 10) gefunden hat, sind sie in Hexan am größten, dann aber folgt Tetrachlorkohlenstoff, in dem ich sie zuerst festgestellt habe und in welchem sie bei gleicher Aldehydkonzentration beinahe die Werte in Hexan erreichen. In einer Reihe anderer Lösungsmittel, wie Wasser, Chloräthyl, Aceton, treten gar keine Überwerte auf, die Sauerstoffzahl ist sogar kleiner als 3. Die Art des Lösungsmittels ist also von wesentlichem Einfluß.

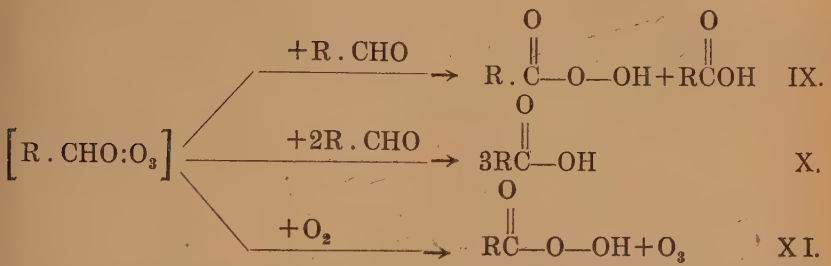
6. Erklärung der Überwerte.

Die Überwerte sind auch von der Temperatur abhängig: Bei sehr tiefen Temperaturen sind sie kleiner als bei + 10°. Die Ozonkonzentration hat schließlich einen ähnlichen Einfluß auf die Sauerstoffzahlen wie die Aldehydkonzentration. Bei Abnahme des Ozongehaltes nehmen die Überwerte sehr stark zu und die Sauerstoffzahl erreicht in 25%iger Benzaldehyd-Hexanlösung mit 1,3%igem Ozon den Wert 15. Ihr kurvenmäßiger Verlauf wurde von Briner festgestellt und ich habe diese Resultate einer Nachprüfung unterzogen. Sie waren reproduzierbar bis auf einige extreme Werte, die von dem Verfasser vor kurzem wieder zurückgezogen wurden (Lit. 11).

Die Überwerte sind aber nicht die Folge einer einfachen Autoxydation. Das ließ sich beim Behandeln solcher Lösungen unter den Bedingungen der Ozonisation mit Sauerstoff feststellen. Dabei tritt allerdings Autoxydation ein, aber sie ist so klein, daß ihr Wert die ermittelten Überwerte nicht zu decken vermag. Die Autoxydation ist auch nicht größer in Aldehydlösungen, in denen durch Ozonisation kleine Mengen Säure und Persäure erzeugt waren.

Die Reaktion des Sauerstoffs muß vielmehr mit der Ozoneinwirkung verbunden sein. Zur Deutung seiner Anregung erscheint folgende Annahme am verständlichsten: Aldehyd und Ozon bilden

ein primäres Anlagerungsprodukt, das nach IX mit einem zweiten Molekül Aldehyd Persäure und Säure oder nach X mit 2 Molekülen Aldehyd Säure liefert; es kann aber auch in Persäure und atomaren Sauerstoff zerfallen, der nun mit molekularem Sauerstoff Ozon zurückbildet (XI).



5 Sauerstoffe reagieren dann, wenn Ozonneubildung im Durchschnitt einmal erfolgte, 7, wenn sie zweimal eintritt. Die Annahme eines primären Aldehydozonids ist durch das in vielen Fällen in erster Reaktionsphase bekannte gleichwertige Verhalten der C=C und C=O Doppelbindung berechtigt. Die Bildung von atomarem Sauerstoff beim Zerfall von Ozoniden, Persäuren und deren Salzen ist an einigen Beispielen bekannt [1]).

Die ermittelten Resultate lassen noch eine andere Deutung zu. Bei Untersuchungen über die Autoxydation der Aldehyde konnte in einigen Fällen festgestellt werden, daß diese als Kettenreaktion verläuft. Beim Benzaldehyd hat Bäckström (Lit. 13) dies nachgewiesen. Bodenstein (Lit. 14), der die Autoxydation des Acetaldehyds untersucht hat, kam dabei zu dem gleichen Ergebnis. Auf die Ähnlichkeit des Verlaufs der Autoxydationsvorgänge und der Ozoneinwirkung kann auf Grund gleicher Reaktionsprodukte und der in beiden Fällen beobachteten Erscheinung des angeregten Sauerstoffs geschlossen werden. Derartige Überlegungen veranlassen mich, anzunehmen, daß auch die Ozonisation der Aldehyde als Kettenreaktion verläuft. Um einen solchen Reaktionsverlauf zu klären, sind aber noch weitere Untersuchungen notwendig.

7. Ozonisation der Ketone.

In ganz anderer Weise reagieren Ketone mit Ozon. Ihre Reaktion wurde von Stoll und Scherer (Lit. 17) am Cyclohexanon untersucht. Die Ketone reagieren als Enole und lagern an die Doppelbindung 1 Mol Ozon an. Die Ketonozonide sind sehr leicht zersetzlich. Die meisten lassen sich schon durch kaltes Wasser zu Säuren aufspalten. Meine Untersuchungen beschränkten sich auf die Ozoni-

---

[1]) E. Erdmann (Lit. 12), Zerfall von Trichloräthylenozonid. A. von Baeyer, (Lit. 9,) Zersetzung von Acetonsuperoxyd mit Schwefelsäure.

sation einiger einfacher aliphatischer Ketone: Aceton, Methyläthylketon und Diäthylketon. Es sollte untersucht werden, ob bei der Ozonisation der Ketone eine Beteiligung des Sauerstoffs an der Reaktion stattfindet. Diese bei den Aldehyden beobachtete Erscheinung ließ sich bei den Ketonen nicht feststellen.

II. Teil.

Zur Kenntnis der Ozonide.

A. Die quantitative Bestimmung der Ozonaufnahme von Olefinen.

Die Ozonisation der Olefine habe ich auf die bei den Aldehyden beobachtete Erscheinung einer Mitbeteiligung des Sauerstoffs an der Ozonisation geprüft. Aus Untersuchungen von Soret (Lit. 15) und Ladenburg (Lit. 16), die Ozon zu seiner Molekulargewichtsbestimmung an unverdünntes Terpentinöl und Zimtöl angelagert haben, geht einwandfrei hervor, daß Ozon von diesen Olefinen quantitativ und ausschließlich angelagert wurde. Bei der Ozonisation der Olefine in Lösung wurde von E. Erdmann (Lit. 12) bei Trichloräthylen beobachtet, daß zur Absättigung der doppelten Bindung nur 92 % des theoretisch berechneten Ozons notwendig waren. Diese Erscheinung wurde aber von Erdmann nicht weiter untersucht. Ich habe in den folgenden Versuchen bekannte Ozonmengen auf Lösungen der Olefine einwirken lassen und die quantitative Ozonaufnahme genauer beobachtet.

1. Ozonisation von Cyclohexen.

Reines Cyclohexen wurde in das Ozonisationsgefäß genau eingewogen und in Tetrachlorkohlenstoff solange mit Ozon behandelt, bis die Doppelbindung abgesättigt war, d. h. bis die Lösung Bromeisessig nicht mehr entfärbte. Wurde nun die Menge des eingeleiteten Ozons bestimmt, so ergab die Berechnung, daß nur 80 % des errechneten Ozons eingeleitet werden mußte, um die Doppelbindung abzusättigen. Der Versuch war bei — 10° in 0,8 molarer Lösung ausgeführt worden; es war dabei polymeres Cyclohexenozonid entstanden. Wiederholte Versuche bestätigten das Resultat.

Es war aber möglich, daß unter den Versuchsbedingungen Cyclohexen sich verflüchtet und daß so ein falsches Bild der Reaktion erhalten wird. Auch kann das polymere Ozonid Cyclohexen einschließen. Durch mehrere Versuche konnte bewiesen werden, daß beide Fälle nicht zutreffen. Es wurde eine Bromlösung vorgelegt, die wäh-

rend der Ozonisation nicht abnahm, und das Ozonid wurde aufgespalten und es konnte kein Cyclohexen nachgewiesen werden. Somit mußte auch bei der Ozonisation der Olefine eine Beteiligung des molekularen Sauerstoffs eingetreten sein.

Gasvolumetrische Bestimmungen haben aber die Resultate des Durchleiteversuches nicht bestätigt: Die Volumenabnahme war bei sämtlichen Messungen kleiner als die zur Reaktion gebrachte Ozonmenge. Der Unterschied zwischen beiden Methoden dürfte in der Verschiedenheit der Bedingungen liegen, bei denen gearbeitet wurde, sodaß anzunehmen ist, daß Ozon hier direkt an die Doppelbindung ohne Sauerstoffaktivierung angelagert und dabei normales Ozonid gebildet wird. Wurde nur eine sehr kleine Menge Cyclohexen, etwa $^1/_{4000}$ Mol, zur Reaktion gebracht, im Unterschuß zu dem vorhandenen Ozon, so wurde die theoretische Volumenabnahme beobachtet.

Eine Bestätigung der Durchleiteversuche ergab aber die Analyse des polymeren Cyclohexenozonids, und sie gab gleichzeitig Aufschluß, in welcher Weise die Ozonisation verläuft. Infolge der großen Explosivität der Substanz wurde ein von Simonis und Thies (Lit. 18) beschriebenes Verfahren, Verbrennung der Substanz auf nassem Wege mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure, gewählt. Die Methode ergab bei Testversuchen theoretische Werte.

Die bei der Verbrennung von polymerem Cyclohexenozonid gefundenen Werte waren sauerstoffärmer als der Formel $C_6H_{10}O_3$ entspricht. Sie stimmen auf Gemische von Moloxyd und Ozonid in einem Verhältnis von annähernd 1 : 4. Und dadurch wird auch hier der Reaktionsverlauf klar. Zu 80 % wird Ozon an die Doppelbindung angelagert. Durch diesen Prozeß findet gleichzeitig eine Anregung des Sauerstoffs statt, der sich nach XII mit dem Olefin umsetzt:

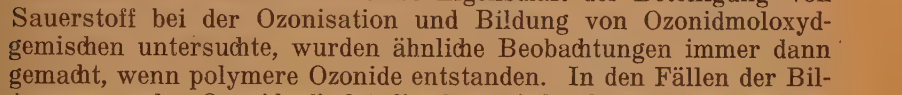
$$\text{XII.}\quad R_2.C{=}C.R_2 + O_2 \rightarrow R_2.\overset{O_2}{\overset{\diagup\ \diagdown}{C{-}C}}.R_2.$$

Die Reaktion XII steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Bildung polymerer Ozonide, denn nur in diesem Fall konnte die Aktivierung beobachtet werden. Dabei kann es sich in Gleichung XII nicht um einfache Autoxydation, wie sie von Engler (Lit. 19) zuerst festgestellt wurde, handeln. Denn die Behandlung der Cyclohexenlösung mit Sauerstoff allein unter den Bedingungen der Ozonisation ergab keine meßbare Bildung von Moloxyd. Das Verhältnis von Ozonid und Moloxyd im polymeren Cyclohexenozonid scheint kein konstantes zu sein. Aus den Mutterlaugen der Ozonisation konnten kleine Mengen von Produkten gefällt werden, die noch sauerstoffärmer waren als das Hauptprodukt, und die der Analyse nach bis zu 64 % aus Moloxyd bestanden. Polymeres Cyclohexenozonid ist also ein uneinheitlicher Körper.

Genau wie bei den Aldehyden ist die Bildung dieses gemischten Ozonids oder die bei seiner Entstehung beobachtete Anregung des Sauerstoffs von verschiedenen Faktoren abhängig: Olefinkonzentration, Ozonkonzentration und Lösungsmittel. Doch sind die Änderungen von wesentlich geringerem Einfluß wie bei den Aldehyden. So wurde in 0,2 molarer Hexanlösung von 2%igem Ozon, der beobachteten Ozonaufnahme nach, ein Ozonid gebildet mit einem Gehalt von 25 % Moloxyd. In Essigester und Eisessig wurde immer die berechnete Ozonaufnahme beobachtet. Die Lösungen waren nach der Ozonisation klar. Es entsteht hierbei monomeres Ozonid. Als ich noch andere Ozonide auf dieselbe Eigenschaft der Beteiligung von Sauerstoff bei der Ozonisation und Bildung von Ozonidmoloxydgemischen untersuchte, wurden ähnliche Beobachtungen immer dann gemacht, wenn polymere Ozonide entstanden. In den Fällen der Bildung normaler Ozonide findet die theoretische Ozonaufnahme statt.

Den „Polyozoniden“ hat Staudinger die Formel (Lit. 2)

XIII.



gegeben. Zur Deutung der beobachteten Sauerstoffanregung könnte man annehmen, daß im Verlauf der Reaktion Gleichung XIII, also im Entstehungszustand des polymeren Ozonids, die Sauerstoffatome leicht abgespalten werden und unter Ozonneubildung mit dem molekularen Sauerstoff in Reaktion treten. Dafür kann die Tatsache sprechen, daß die polymeren Ozonide sauerstoffärmer als normale Ozonide sind.

Man kann die Resultate auch in anderer Weise deuten. Im Falle der Ozonisation der Aldehyde habe ich auf die Möglichkeit einer Kettenreaktion hingewiesen. Eine gewisse Übereinstimmung des Reaktionsverlaufs der Ozonisation mit den besser erforschten Autoxydationsvorgängen ließ eine solche Annahme zu. Das Auftreten der Sauerstoffbeteiligung bei der Ozonisation der Olefine, die auf einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie bei der Aldehydozonisation schließen läßt, macht es naheliegend, auch in diesem Falle eine Erklärung der Reaktion in der Annahme einer Kettenreaktion zu suchen. Die Vorgänge sind hier aber weit weniger erforscht als bei den Aldehyden, und weitere Untersuchungen sind zur Klärung des Ozonisationsverlaufes notwendig.

2. Ozonisation von Ölsäure.

Bei Ölsäure, die nach Untersuchungen von Harries ein monomeres Ozonid bildet, konnte eine Aktivierung von Sauerstoff nicht beobachtet werden. Es ließ sich, ohne daß ein scharfer Endpunkt

der Ozonisation festzustellen ist, etwa die theoretische Ozonaufnahme beobachten. Die Kohlenstoffanalysen, die von gerade bis zur Brombeständigkeit ozonisierter Ölsäure ausgeführt wurden, hatten die für die Anlagerung von O_3 berechneten Werte. Hier verläuft die Reaktion jedenfalls quantitativ nach Gleichung 1. Auch die gasvolumetrische Messung stimmt für die Anlagerung von 1 Mol Ozon. Die Umsetzung der Ölsäure mit Ozon in der Bürette verläuft weit weniger heftig als mit Cyclohexen.

3. Ozonisation einiger anderer Olefine.

Die Reaktion mit Ozon wurde noch bei einigen anderen Olefinen quantitativ untersucht. Cyclopentenozonid bildet bei — 75° in Chloräthyl ein polymeres Ozonid mit 10 % Moloxyd in der 0,4 molaren Lösung. In Tetrachlorkohlenstoff bei — 20—30° wird Ozon unter Bildung eines flüssigen Ozonids quantitativ angelagert. Dasselbe wurde bei Terpentinöl festgestellt. In Tetrachlorkohlenstoff in 0,3 molarer Lösung bei — 20° bilden Crotonsäure und Camphen normale Ozonide unter Anlagerung der berechneten Menge Ozon. Normale Diozonide bilden auch die beiden untersuchten Verbindungen mit zwei doppelten Bindungen Geraniol und Dipenten.

Nach diesen Befunden lassen sich also zwei Gruppen von Ozoniden unterscheiden[1]):1. polymere Ozonide, Gemische aus Moloxyd und Ozonid nach Art des Cyclohexenozonids. 2. Normale Ozonide, entstanden durch Anlagerung von O_3 an die C=C Doppelbindung und darauffolgende Umlagerung nach Art des Ölsäureozonids. Es ergibt sich die Frage: zeigen diese beiden Arten der Ozonide typische Unterschiede in ihren Reaktionen? Zur Prüfung dieser Frage wurden mit Ölsäure und polymerem Cyclohexenozonid zwei Reaktionen quantitativ durchgeführt: die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs und Hydrierungen.

B. Quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs von Ozoniden.

Bei dieser Untersuchung sollte festgestellt werden, wieviel aktiven Sauerstoff Ozonide liefern können. Mit Jodwasserstoff müßte der Acetalring z. B. von Ölsäureozonid glatt hydrolysiert werden unter Abscheidung von 2 Atomen Jod für 1 Mol Ozonid und unter Bildung von 2 Mol Aldehyd. Bei der katalytischen Hydrierung müßte 1 Mol Wasserstoff mit 1 Mol Ozonid in Reaktion treten und eben-

[1]) Schon H. Staudinger (Lit. 2) hat auf den Unterschied zwischen normalen und Polyozoniden hingewiesen. Er hat festgestellt, daß die Polyozonide nicht als ein einfaches polymeres der entsprechenden normalen Ozonide aufzufassen sind, da sich letztere nicht in die Polymeren überführen lassen. Es herrschen zwischen ihnen andere Verhältnisse als z. B. zwischen Formaldehyd und Polyoxymethylen.

falls Aldehyde bilden. Schwieriger liegen die Verhältnisse für das polymere Cyclohexenozonid. Hier sind jedenfalls Unterschiede zwischen beiden Ozoniden quantitativer Art bei den zwei Reaktionen zu erwarten.

1. Ausführung der Bestimmung.

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs ist von Harries und Mitarbeitern (Lit. 20, 21) bei Äthylenozonid und Butylenozonid genau studiert worden. Sie arbeiteten dabei in wässeriger Jodkalilösung und die resultierenden Werte betrugen nur 10—16 % der berechneten. Es konnte dabei eine Reihe von Nebenreaktionen, z. B. die Bildung von Jodoform, nicht vermieden werden.

Bei Ölsäureozonid, das ähnlich den Harriesschen Versuchen in wässeriger schwefelsaurer Jodkalilösung zersetzt wurde, erhielt ich ebenfalls schlechte Resultate an aktivem Sauerstoff. Wesentlich besser aber waren die Werte, wenn das Ozonid in einer Mischung von Eisessig und konzentrierter Jodkalilösung zersetzt wurde. Bei 50° war nach 2 Stunden alles Ozonid umgesetzt.

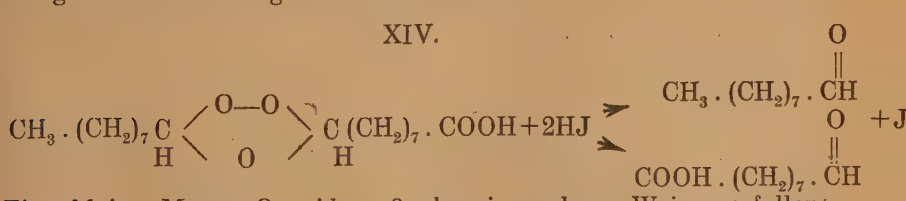
Die bei Cyclohexenozonid so ermittelten Sauerstoffzahlen zeigen starke Schwankungen. Im Durchschnitt betrug die Menge des abgeschiedenen Jods 50 % des berechneten. Bei Ölsäureozonid dagegen wurden Werte mit 90 % aktivem Sauerstoff erhalten, wenn Ölsäure, die nur gerade bis zur Brombeständigkeit ozonisiert war, verwendet wurde. War sie aber überozonisiert, so betrug die Sauerstoffzahl über 100 %.

Bei einer Reihe anderer Ozonide, bei denen auch aktive Sauerstoffbestimmungen durchgeführt wurden, erhielt ich ganz unterschiedliche Werte unter denselben Arbeitsbedingungen. Bei flüssigem Cyclopentenozonid wurden 70, bei flüssigem Terpentinölozonid wurden 64, bei Camphenozonid 25 und bei Crotonsäure 13 % aktiver Sauerstoff gefunden. Bis auf Cyclohexenozonid sind das normale Ozonide, die, wie festgestellt war, 1 Mol Ozon angelagert hatten. Wie läßt sich nun der Unterschied in der Reaktion deuten?

2. Erläuterung der gefundenen Resultate.

Bei Ölsäureozonid erfolgt durch den Jodwasserstoff eine ziemlich glatte Reduktion gemäß der Formel

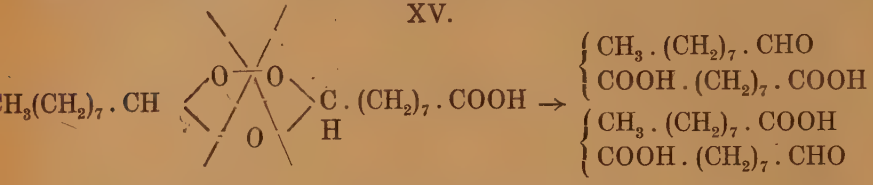
XIV.



Eine kleine Menge Ozonid muß aber in anderer Weise zerfallen, ohne daß aktiver Sauerstoff, der Jodausscheidung veranlaßt, entsteht. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder spaltet das Ozo-

nid molekularen Sauerstoff ab unter Bildung etwa eines Äthylenoxydringes, oder es tritt eine Umlagerung ein, bei welcher der gesamte Sauerstoff erhalten bleibt. Aus Ölsäureozonid entsteht dabei:

XV.



Nonylaldehyd bzw. Pelargonsäure, Azelainsäure bzw. Azelainaldehydsäure. Aus Gründen, die noch erörtert werden, ist die formulierte Umlagerung die wahrscheinliche Nebenreaktion bei der Jodwasserstoffreduktion. Diese Umlagerung scheint bei den übrigen Ozoniden ebenfalls eingetreten zu sein, und zwar neigen die Ozonide mehr oder weniger stark dazu. Bei Crotonsäure bildet sie die Hauptreaktion. Ölsäureozonid lagert sich unter Einfluß der Säure nicht so leicht um; bei Camphenozonid dagegen, das nur 25 % aktiven Sauerstoff lieferte, ist es bekannt, daß es sich unter Formaldehydabspaltung zum Camphenilon umlagert.

C. Katalytische Mikrohydrierungen von Ozoniden.[1])

1. Ausführung der Bestimmung.

Im Anschluß an diese Untersuchung wurde das Verhalten der Ozonide katalytisch erregtem Wasserstoff gegenüber geprüft. Daß Ozonide sich katalytisch hydrieren lassen, hat F. G. Fischer (Lit. 22) zuerst beim Phytolozonid und beim Ozonid des Allylalkohols nachgewiesen. In dieser Untersuchung sollte geprüft werden, ob die Menge Wasserstoff, die Ozonide maximal aufzunehmen vermögen, für Ozonide charakteristisch ist. Die Hydrierung wurde als Mikrobestimmung durchgeführt und es wurde in einer Apparatur gearbeitet, bei welcher Wasserstoffaufnahmen von 20 ccm mit einer Genauigkeit von ± 5 % festgestellt werden konnten. Die ermittelten Wasserstoffzahlen zeigen in vielen Fällen Übereinstimmung mit den aktiven Sauerstoffbestimmungen. Cyclohexenozonid reagiert nur sehr langsam und nach stundenlangem Schütteln beträgt die Wasserstoffaufnahme im besten Falle nur 40 %. Die geringe Löslichkeit des polymeren Ozonids ist jedenfalls bestimmend für die Trägheit der Reaktion. Es war in allen Fällen unzersetztes Ozonid im Hydrierungsrückstand nachzuweisen. Ölsäureozonid nimmt 90—100 % des theoretisch berechneten Wasserstoffs auf. Von den übrigen untersuchten Ozoniden verbrauchte flüssiges Cyclopentenozonid ebenfalls 90, flüssiges Terpentinölozonid 60, Geraniolozonid und Crotonsäureozonid 70, Camphenozonid nur 20 % des berechneten Wasserstoffs.

[1]) Über reduktive Ozonidspaltungen siehe S. 23 ff.

Ozonide am tertiären Kohlenstoffatom werden viel schwerer hydriert. In Übereinstimmung mit F. G. Fischer wurde bei Mesityloxydozonid nur eine Wasserstoffaufnahme von 40 % beobachtet. Danach war Ozonid nicht mehr vorhanden.

2. Erläuterung der Resultate.

Bei Ölsäureozonid und Cyclopentenozonid verläuft die Hydrierung ziemlich glatt:

$$\text{XVI.}\quad R.CH\left\langle\begin{matrix}O-O\\ O\end{matrix}\right\rangle CH.R+H_2 \rightarrow 2R.\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H+H_2O.$$

Sie verläuft sehr schnell, von $^1/_{1000}$ Mol ist sie in wenigen Minuten beendet, und unter starker Erwärmung. Auch bei dieser Reaktion wird Umlagerung beobachtet. Allerdings findet sie nicht so oft statt, wie bei der Reduktion mit Jodwasserstoff. Die Hydrierung ist hier die weit bevorzugtere Umsetzung. Ganz deutlich ist dies bei Crotonsäureozonid; während es nur 13 % aktiven Sauerstoff liefert, nimmt es hier 70 % Wasserstoff auf. Nur Camphen lagert sich auch bei der Hydrierung leichter um. Auch bei den Ozoniden am tertiären Kohlenstoffatom kann nur Umlagerung die geringe Wasserstoffaufnahme erklären. Bei den Hydrierungen gelang nun der Beweis, daß Umlagerung nach Gleichung XV bei Ölsäureozonid eingetreten war. Bei der Säuretitration nach der Hydrierung wurde mehr Natronlauge verbraucht, als der eingewogenen Menge Ölsäureozonid entsprach. Der Überschuß deckte die aus der Umlagerung berechnete Säuremenge.

D. Umlagerungen von Ozoniden.

Es ist gelungen, die Bildung von Säure bei der Hydrierung von Ölsäureozonid nachzuweisen, und es wurde deswegen auf eine Umlagerungsreaktion nach Gleichung XV geschlossen. Solche Umlagerungen habe ich nun am polymeren Cyclohexenozonid und Ölsäureozonid genauer untersucht, indem ich beobachtete, welche Veränderungen diese Ozonide bei längerem Aufbewahren erleiden und welche Zersetzungsprodukte aus Ozoniden isoliert werden können.

1. Umlagerung von Cyclohexenozonid.

Im Exsiccator getrocknetes polymeres Cyclohexenozonid wurde in einem verschlossenen Glase ohne vollkommenen Ausschluß der Luft aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurden Untersuchungen über seine Veränderung durchgeführt. Nach 6 Monaten war es etwa zur Hälfte zerfallen. Seine Zersetzungsprodukte konnten leicht festgestellt werden. Das Gemisch verbrauchte Lauge und zeigte Aldehydreaktion. Unter der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit oder des Luftsauerstoffes ist Umlagerung des Cyclohexens nach folgender Gleichung eingetreten:

XVII. $C_6H_{10}O_3 \rightarrow COH.(CH_2)_4.COOH$
$C_6H_{10}O_2 \rightarrow COH.(CH_2)_4.COH.$

Dabei autoxydieren sich Aldehyd und Aldehydsäure an der Luft zu Adipinsäure, die teilweise vorhanden ist. Die Titration ergab 10 % Adipinsäure, 48 % Aldehydsäure. Demnach müßten noch 42 % Ozonid vorhanden gewesen sein, was mit der Abnahme der Wasserstoffzahl und der Sauerstoffzahl ungefähr übereinstimmt. Es ist also die gleiche Umlagerung eingetreten, wie sie oben als Nebenreaktion bei der Sauerstoffzahl- und Wasserstoffzahlbestimmung beobachtet wurde. Unter Stickstoff eingeschmolzen, ist Cyclohexenozonid nach zwei Monaten kaum verändert.

2. Umlagerung von Ölsäureozonid.

Ölsäureozonid ist unbeständiger als Cyclohexenozonid. Ein Präparat, das im Vakuum und unter Stickstoff aufbewahrt wurde, und von dem in bestimmten Zeitabständen Untersuchungen ausgeführt wurden, war, nach Messungen der Sauerstoffzahl, nach 39 Tagen zerfallen. Langsamer geht die Zersetzung vor sich, wenn das Ozonid unter Stickstoff eingeschmolzen aufbewahrt wird. Bei einem solchen Präparat war Ölsäureozonid nach 3 Monaten erst zu 50 % zersetzt. Bei dem Zerfall wurden gasförmige Stoffe abgespalten. Das unter Überdruck eingeschlossene Gas wurde aufgefangen und analysiert. Es besteht zu 90 % aus Kohlenoxyd und zu 10 % aus Kohlendioxyd.

a) Erste Umlagerungsreaktion von Ölsäureozonid.

Die Zersetzung dieses Ozonids wurde vervollständigt, indem die Substanz längere Zeit bei 70° gehalten wurde. Es wurde dabei noch 1 Gewichtsprozent Kohlenoxyd abgespalten. Aus den Zerfallsprodukten ließ sich Ameisensäure in kleinen Mengen isolieren. Sie konnte an der Reduktion ammoniakalischer Silberlösung erkannt werden. Der Rückstand enthält Nonylaldehyd, Pelargonsäure, Azelainsäurehalbaldehyd und Azelainsäure. Durch Destillation konnten die einzelnen Umlagerungsprodukte getrennt und gekennzeichnet werden.

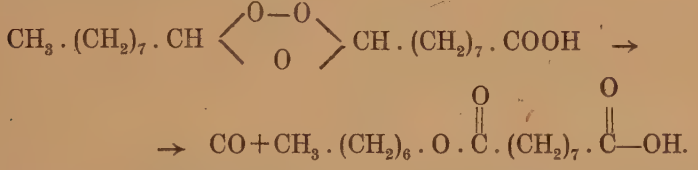
Neben diesen Produkten, deren Entstehung auf Grund der Umlagerung Gleichung XV verständlich ist, werden noch kleine Mengen Ester bei der Zersetzung des Ölsäureozonids gebildet. Bei der Titration der Säure- und Carbonylgruppen wurde weniger Säure und Aldehyd gefunden, als Gleichung XV verlangte. Somit mußte noch ein indifferenter Stoff gebildet sein, entweder Kohlenwasserstoff, Alkohol oder Ester. Wurde die Titration der Säure mit einem Überschuß von Lauge in der Hitze durchgeführt, so war ein Mehrverbrauch von Lauge gegenüber der Säuretitration in der Kälte festzustellen. Demnach konnte man auf Vorliegen von Ester schließen.

Um festzustellen, ob wirklich Ester sich gebildet hatte, war es notwendig, den Alkohol zu isolieren. Es wurde Ölsäureozonid durch langsames Erwärmen zersetzt und der Rückstand mit Natronlauge im Sauerstoffstrom zur Oxydation der Aldehyde gekocht. Dann wurden die Neutralteile in Äther aufgenommen. Bei der Destillation des Ätherrückstandes ging eine kleine Menge farbloses Öl über. Die Substanz war neutral und zeigte die Reaktion eines Alkohols. Eine Identifizierung gelang aber nicht.

b) Zweite Umlagerungsreaktion von Ölsäureozonid.

Somit muß neben Gleichung XV eine zweite Umlagerungsreaktion vor sich gehen, die möglicherweise mit der beobachteten Kohlenoxydabspaltung in Einklang zu bringen ist und die in folgender Formel ihren Ausdruck findet:

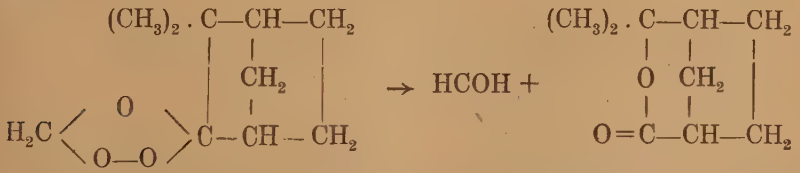
XVIII.



Hierbei würde Azelainsäureoktylester gebildet. Bei dem gefundenen Alkohol handelt es sich, dem Siedepunkt nach zu schließen, allerdings nicht um Oktylalkohol. Eine endgültige Erklärung der Reaktion kann erst nach Erkennung des Alkohols gegeben werden. Auf den Zusammenhang der Esterumlagerung mit der Kohlenoxydabspaltung wurde auf Grund quantitativer Verhältnisse geschlossen. Die gefundene Menge Kohlenoxyd stimmt ziemlich überein mit der isolierten Menge Alkohol. Eine Esterbildung könnte ferner aus Ozonid nur unter Abspaltung von Sauerstoff zustandekommen. Die Analyse der Zersetzungsgase ergab aber, daß keine Spur Sauerstoff gebildet war.

In dem beobachteten Vorgang findet eine gleichartige Umwandlung von Ozonid zum Ester statt, wie sie von Semmler (Lit. 23) und später von Harries (Lit. 24) beim Camphenozonid, das sich unter Formaldehydabspaltung zum Camphenilon umlagert erkannt wurde.

XIX.



Die Lactonbildung ist auch bei der Hydrolyse von Nopinen-

ozonid von G. Brus (Lit. 25) festgestellt worden, die hier in geringer Ausbeute neben der Bildung von Nopinon auftritt. Diese Umlagerung steht in naher Beziehung zu der von A. Baeyer (Lit. 26) entdeckten Reaktion bei der Einwirkung von Caros Reagens auf gesättigte cyclische Ketone. Über primäre Peroxydbildung erfolgt Umlagerung zum Lacton. Nach den Befunden bei Ölsäureozonid ist sie somit kein Monopol der Terpenreihe, sondern scheint, wenn auch in geringer Ausbeute, beim Zerfall von Ozoniden einzutreten.

E. Überozonisation von Ölsäure.

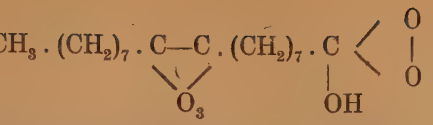
Bei der Wasserstoffzahl- und Sauerstoffzahl-Bestimmung war die Beobachtung gemacht worden, daß ihre Werte größer wurden, wenn Ölsäure überozonisiert war, d. h. wenn auf Ölsäure mehr Ozon zur Einwirkung gelangte, als zur Absättigung der doppelten Bindung notwendig war. Daraus kann man schließen, daß durch Überozonisation Veränderungen der Ozonide eintreten. Solche Veränderungen beginnen bei Ölsäureozonid unmittelbar mit Beendigung der Absättigung und scheinen, wie zahlreiche Versuche beweisen, anfänglich sehr beträchtlich zu sein. Nach stundenlangem Überozonisieren geht aber diese Ozoneinwirkung auf Ozonide nurmehr sehr langsam vor sich.

1. Experimentelle Feststellungen.

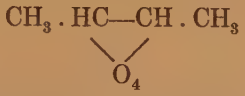
Bei Ölsäureozonid habe ich untersucht, welche Veränderungen durch Überozonisation eintreten. Hierzu wurde Ölsäureozonid 6 Stunden überozonisiert, was einer Durchleitung der 36fachen theoretischen Ozonmenge entsprach. Das erhaltene Produkt hatte wesentlich veränderte Eigenschaften. Während Ölsäureozonid dünnflüssig ist, war es viscos wie Ölsäure. Bei der Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wurden 180 % gefunden. Die Wasserstoffzahl betrug 143 % der für Ölsäure berechneten Menge. In Methanol unter Kühlung mit n/10 Lauge titriert wurde ein erheblicher Verbrauch festgestellt. Es waren 134 % Carboxylgruppen neugebildet worden. Normales Ölsäureozonid zeigte unter diesen Bedingungen den theoretischen Laugeverbrauch. Die Analyse des überozonisierten Produktes zeigte eine sauerstoffreichere Verbindung an, als der Formel $C_{18}H_{34}O_5$ entspricht. Es muß also in das Ozonidmolekül Sauerstoff eingetreten sein und dabei Säure gebildet haben.

2. Die Oxozonidtheorie.

Die Bildung sauerstoffreicherer Produkte als O_3 für eine Doppelbindung (Oxozonide) bei der Ozonisation der Olefine ist aus zahlreichen Arbeiten von Harries bekannt. Im Falle der Ölsäure läßt Harries (Lit. 27, 28) ein weiteres viertes Sauerstoffatom an der Carboxylgruppe unter Bildung von Ölsäureperozonid

XX. A. 

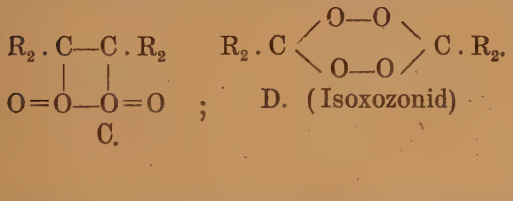
angreifen, in anderen Fällen beschreibt er Oxozonide, z. B. beim Butylen (Lit. 29),

B. 

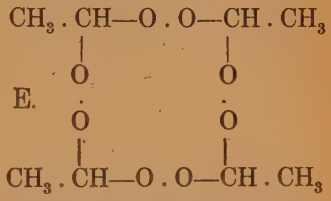
für deren Bildung neben normalen Ozoniden er ein Oxozon verantwortlich macht. Daß aber ein Oxozon im ozonisierten Sauerstoff nicht vorhanden ist, haben Untersuchungen von Riesenfeld bewiesen (Lit. 30). Erst Staudinger (Lit. 2) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Bildung der Oxozonide auf nachträgliche Oxydation der Ozonide zurückzuführen ist. Diese Oxydation kann, wie G. Brus (Lit. 31) gezeigt hat, auch durch niederprozentiges Ozon vor sich gehen.

3. Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Außer den angeführten Harriesschen Formeln sind für Oxozonide von Staudinger zwei Formeln diskutiert worden (C, D).

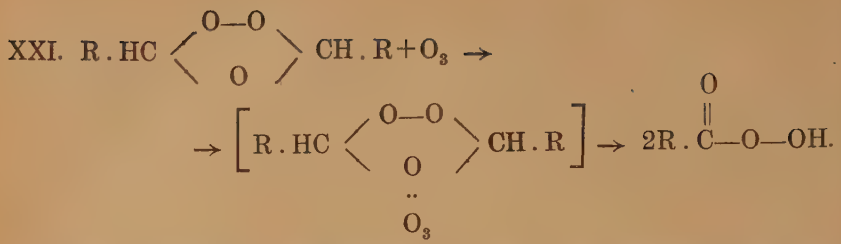


C. ; D. (Isoxozonid)

E. 

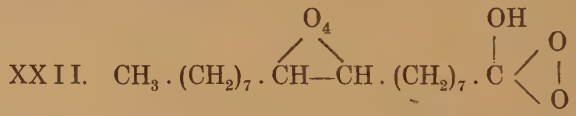
Die Formel E kommt dem von Rieche (Lit. 32) untersuchten Butylenoxozonid zu, das aller Wahrscheinlichkeit nach Tetraäthylidenperoxyd ist.

Bei all diesen Oxozoniden handelt es sich um neutrale Körper. Mit diesen Formeln ist aber die Bildung von Säure in der großen Menge, wie sie festgestellt werden konnte, nicht in Einklang zu bringen. Denn es ist kaum glaublich, daß bei der Titration mit Lauge Oxozonid quantitativ und augenblicklich Umlagerung zur Säure erleiden soll. So folgt als Ergebnis meiner ermittelten Resultate Erhöhung des aktiven Sauerstoffs, der Wasserstoffzahl und Bildung von Carboxylgruppen bei der Überozonisation, die Erklärung in einer Spaltung des Ozonids zu Persäuren. Und zwar kommt diese dadurch zustande, daß sich an das Ozonid das gesamte Ozonmolekül anlagert und daß dieses unbeständige Zwischenprodukt zu 2 Mol Persäure zerfällt.



Die untersuchte überozonisierte Ölsäure war demnach ein Gemisch von Ozonid und Persäuren. Eine Isolierung der reinen Persäure scheiterte bis jetzt an geeigneten Ausgangsprodukten.

Untersuchungen von Harries (Lit. 21) an Butylenoxozonid zeigen, daß hier kein einheitliches Produkt vorlag. Die angeführten Fraktionen und deren Analyse deuten auf Gemische von Essigsäure und Acetopersäure. Meine Erklärung der Oxozonide wird auch der Tatsache gerecht, daß noch mehr als 4 Sauerstoffatome pro Doppelbindung zur Reaktion gelangen können. Bei genügend stark überozonisierter Ölsäure erhielt Harries (Lit. 28) Analysen, die auf die Anlagerung von 5 Sauerstoffatomen deuten, wobei diese Produkte nach XXII formuliert wurden:



Die Oxydation der Carboxylgruppe durch Ozon zu Peroxydsäure bezw. Persäure, wie sie schon in Formel XX A von Harries zum Ausdruck gebracht wurde, steht aber im Widerspruch mit allen auf diesem Gebiet gemachten Beobachtungen.

Die Untersuchungen über die Veränderung von Ölsäureozonid durch Überozonisation haben mich im Falle der Ölsäure zur Ablehnung der Oxozonidtheorie geführt. Ähnliche Beobachtungen wie bei Ölsäureozonid wurden bei den übrigen in dieser Arbeit behandelten Ozoniden gemacht, aber nicht näher untersucht. Es konnte aber festgestellt werden, daß polymeres Cyclohexenozonid auch bei stundenlangem Überozonisieren keine Veränderungen erleidet.

F. Über Cyclohexenmoloxyd.

Dem Kapitel „Zur Kenntnis der Ozonide" sei noch eine Untersuchung über Cyclohexenmoloxyd angeschlossen. Aus unreinem Cyclohexen, das jahrelang dem Sonnenlicht ausgesetzt war und starke Peroxydreaktion zeigte, konnte durch Ausfällen mit niedrigsiedendem Petroläther Cyclohexenmoloxyd gewonnen werden. Das Präparat interessierte deshalb, weil F. G. Fischer (Lit. 33) bei Untersuchungen über die Autoxydation von Äthern im Licht Produkte gefunden hatte, die sich nur über eine Reaktionsbeteiligung von 3 Sauerstoffatomen erklären lassen. Es sollte untersucht werden, ob

bei der Autoxydation von Cyclohexen im Licht Ozonid gebildet wird. Die Analysen des Autoxydationsproduktes stimmten aber sehr gut für Moloxyd. Eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs und der Wasserstoffzahl wurde durchgeführt. Sie zeigt das merkwürdige Ergebnis, daß die Wasserstoffzahl beinahe genau den doppelten Wert der Sauerstoffzahl betrug. Die Wasserstoffzahl war 120 %, die Sauerstoffzahl 63 %. Die Untersuchungen am Cyclohexenmoloxyd wurden nicht weiter fortgesetzt, weil andere Forscher diesen interessanten Körper studieren. (Lit. 34, 35.)

G. Oxydative und reduktive Ozonidspaltungen.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Spaltungen von Ozoniden mit Oxydations- und Reduktionsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von Aldehyden durch Reduktion oder von Carbonsäuren durch Oxydation von Ozoniden ist von Harries (Lit. 28, 36, 37, 38) beschrieben und auch in einer Reihe von Patenten sichergestellt, doch sind Angaben über Ausbeuten und den Verlauf der Spaltung nur wenig bekannt. Ich wollte in der vorliegenden Untersuchung feststellen, welches die glattesten Spaltmethoden der Ozonide sind und durch welche Oxydationen und Reduktionen die besten Ausbeuten an Fettsäuren und Aldehyden erzielt werden. Dazu war eine systematische Durchführung mit einer Reihe von oxydierenden und reduzierenden Agentien notwendig. Als Ozonid wurde in der Hauptsache Ölsäureozonid verwendet.

Für sämtliche Spaltmethoden ist es charakteristisch, daß unter dem Einfluß von Säure oder Alkali als erste Reaktionsphase Umlagerung von Ölsäureozonid gemäß Gleichung XV eintritt und daß die Hydrolyse,

$$\text{XXIII.}\quad R.HC\left\langle\begin{matrix} O-O \\ O \end{matrix}\right\rangle CH.R + H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2R.CHO.$$

wie sie beim Verkochen mit Wasser vor sich geht, nur wenig bevorzugt ist. Das ließ sich bei reduktiven Spaltungen z. B. an der Isolierung von Nonylaldehyd leicht beweisen. Bei ganz vorsichtiger Reduktion unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff konnten nur 30 % der theoretischen Aldehydmenge gewonnen werden

Bei oxydativen Spaltungen macht sich diese Umsetzungsreaktion und das dadurch bedingte Auftreten der Aldehyde unliebsam bemerkbar, da deren Oxydation niemals quantitativ erfolgt. Die höheren Aldehyde der Fettreihe zeigen zudem die Eigenschaft, daß sie — wahrscheinlich infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser — selbst von starken Oxydationsmitteln nur schwer oxydiert werden.

1. Chromsäurespaltung von Ölsäureozonid.

Von den oxydativen Methoden wurde zunächst eine Spaltung von Ölsäureozonid mit Chromsäure im Entstehungszustand durch-

zuführen versucht. Es wurde Ölsäurelösung, die mit wässeriger Chromsäurelösung überschichtet war, ozonisiert. Die Aufspaltung des Ozonids gelingt im Ozonisationsgefäß schon ziemlich vollständig. Durch Erwärmen des Gemisches am Wasserbad wird sie beendet. Die Trennung der Säuren kann mit Bicarbonat durchgeführt werden und so der Lösung die gesamte Azelainsäure entzogen werden. Durch Ausäthern des Chromsäuregemisches erhält man die Pelargonsäure. Bei deren Destillation hinterbleibt viel Rückstand. Die Ausbeuten an Säuren betrugen bei dieser Spaltung etwa 70 %.

2. Permanganatspaltung von Ölsäureozonid.

Etwas bessere Ausbeuten erhält man bei der Spaltung mit alkalischer Permanganatlösung, bei der aber trotz langer Behandlung immer noch kleine Mengen an Aldehyd erhalten werden. Es ist daher anzunehmen, daß der Aldehyd vom Braunstein stark adsorbiert wird und so vor weiterer Oxydation geschützt ist. Der Braunstein wurde im sauren Medium mit Ferrosulfat in Lösung gebracht, die Lösung ausgeäthert und die Trennung der Säuren durch Destillation durchgeführt.

3. Spaltungen mit anderen Oxydationsmitteln.

Ebenfalls 70—80 % an Säuren konnten bei der Spaltung mit Hydroperoxyd und Alkali und nachheriger Destillation der Säuren gewonnen werden. Weniger gute Resultate wurden bei der oxydativen Spaltung von Ölsäureozonid mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oder mit Caroscher Säure erhalten. Besonders bei dem letzten Versuch ist nur wenig Aldehyd zu Säure oxydiert worden. Dagegen scheint weitgehend oxydativer Abbau eingetreten zu sein. Bei der Destillation wurden nämlich neben wenig Säure große Mengen Rückstand erhalten.

Mit Salpetersäure in verschiedenen Konzentrationen, mit Nitrit und Salpetersäure wurden Versuche ausgeführt. Sie alle brachten kein gutes Ergebnis. Einerseits werden die entstehenden Aldehyde oxydativ zu niederen Produkten abgebaut, andererseits konnte festgestellt werden, daß Nitrierungen stattfinden. Die isolierten Produkte zeigen das Verhalten von Nitrokörpern. Mit Zink und Säure reduziert, und mit Chloroform und Kalilauge behandelt, entstand Isonitril.

Endlich wurden Versuche mit Jod in alkalischer Lösung nach einem von Windaus (Lit. 39) zur Oxydation von Aldehyden beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Versuche, die nur als Vorproben ausgeführt sind, erwiesen sich als unbrauchbare Methoden. Es war keine vollständige Oxydation eingetreten und es wurde auch Halogenisierung der Aldehyde beobachtet.

Auch katalytische Oxydation wurde bei Ölsäureozonid versucht. Es wurden Manganohydroxyd, Manganiacetat und Palladium als Katalysatoren verwendet. Bei keinem der drei Versuche wurde Sauerstoffaufnahme beobachtet.

Zur Darstellung der Säuren aus Ozoniden erwies sich demnach nur die Spaltung mit alkalischem Permanganat oder mit Hydroperoxyd in alkalischer Lösung als brauchbar. Beide lieferten 70 bis 80 % der theoretischen Säuremenge.

Ein Versuch einer Spaltung von polymerem Cyclohexenozonid mit alkalischem Hydroperoxyd wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt. Erst nach Wochen ist das Präparat zersetzt. In wenig guter Ausbeute waren Adipin- und Adipinaldehyd-Säure entstanden.

4. Reduktive Ozonidspaltungen.

Die reduktiven Spaltungen haben in allen untersuchten Fällen Aldehyd und Säure geliefert. Bei Ölsäureozonid wurden Spaltungen mit Ferrocyankalium, Bisulfitlauge und Natriumhyposulfit durchgeführt. Sie lieferten ziemlich gleichwertige Resultate: Die Ausbeute an Nonylaldehyd betrug nur 30 % der Theorie. Über die Durchführung dieser Versuche sei auf den Versuchsteil verwiesen.

5. Katalytische Hydrierung von Ozoniden.

Die Bestimmung der Wasserstoffzahlen bei der katalytischen Reduktion der Ozonide ließ aber bessere Aldehydausbeuten erwarten. Wie ich dort erwähnte, sind katalytische Hydrierungen zuerst von F. G. Fischer (Lit. 22) zur reduktiven Spaltung von Phytolozonid angewandt worden. Von ihm wurden auch Versuche der Hydrierung von Allylalkoholozonid ausgeführt. Vor kurzer Zeit sind von Pummerer (Lit. 40, 41) Carotin- und Kautschukozonid nach diesen Methoden gespalten worden. In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat Reindel (Lit. 42) katalytisch erregten Wasserstoff zur Reduktion von Ergosterinozonid verwendet.

Ich beabsichtigte, festzustellen, inwieweit die katalytische Hydrierung der Ozonide zur präparativen Darstellung von Aldehyden herangezogen werden kann. Mit gutem Erfolg ließen sich Hydrierungen an einer Reihe von Ozoniden durchführen. Die Reaktion verläuft dabei im wesentlichen nach Gleichung XVI. Bei allen Versuchen wird aber, wie erwähnt, Umlagerung beobachtet, die nach Gleichung XV zwar auch Aldehyd, aber immer auch kleinere oder größere Mengen an Säure liefert. Selbst bei vorsichtigster Durchführung der Hydrierung durch entsprechende Regulierung der Wasserstoffzufuhr und äußerliche Kühlung war es nicht zu vermeiden, daß die Umlagerung größere Werte annahm, als bei der Mikrobestimmung. Die Wasserstoffaufnahme betrug bei den meisten Versuchen 70—90 % und die isolierten Mengen an Aldehyd entsprachen in allen Fällen der Wasserstoffaufnahme.

Durch diese Hydrierung der Ozonide sind die Aldehyde der Fettreihe, besonders die höheren Glieder, deren Darstellung bis jetzt nur über Umwege gelang, leicht und in ziemlich reiner Form zu erhalten. Durch die Hydrierung von Cyclopenten- und Cyclohexenozonid ist es gelungen, auch Dialdehyde in ziemlich einfacher Weise zu erhalten. Glutardialdehyd konnte mit 72, Adipindialdehyd mit 60 % Ausbeute gewonnen werden.

Hydrierungen von Ozoniden am tertiären Kohlenstoffatom verlaufen, wie schon oben erwähnt wurde, wesentlich schlechter, da sie leicht Umlagerungen erleiden. Mesityloxydozonid nahm ein Drittel der theoretischen Wasserstoffmenge auf. Durch Umlagerung war ebenfalls Aldehyd entstanden, denn es gelang beinahe 50 % des berechneten Methylglyoxals aus dem Hydrierungsprodukt zu erhalten.

Bei der Durchführung der Hydrierung wurde folgendermaßen verfahren: 4—5 g Ozonid wurden in 20 ccm Methanol gelöst und mit Palladium-Barium-Sulfatkatalysator in der Schüttelbirne mit Wasserstoff geschüttelt, bis keine Volumenabnahme mehr erfolgte. Aus der Hydrierungslösung wurden die Aldehyde als Semicarbazone, Oxime oder Nitrophenylhydrazone gefällt und die Ausbeute gewichtsmäßig bestimmt. Die Derivate wurden durch Analysen sichergestellt. Die Ausbeute an reinen Aldehyden, die in allen Fällen durchgeführt wurde, brachte weit schlechtere Resultate, da diese im freien Zustand sehr empfindlich sind und mannigfache Veränderungen erleiden.

Bei der Hydrierung von Ölsäureozonid entstehen zwei Aldehyde, Nonylaldehyd und Azelainaldehydsäure. Beide wurden als Semicarbazone gefällt. Die Trennung der beiden Semicarbazone gelingt durch Aufnahme des Azelainhalbaldehydsemicarbazons in Bicarbonat. Da es in Äther vollständig unlöslich ist, ist auch eine Trennung durch Schütteln mit Äther von dem leicht löslichen Nonylaldehydsemicarbazon möglich. Die Semicarbazone hatten die in der Literatur beschriebenen Schmelzpunkte.

Polymeres Cyclohexenozonid ließ sich unter gewöhnlichem Druck nicht hydrieren, da seine Löslichkeit und demzufolge seine Reaktionsgeschwindigkeit äußerst gering ist. Es gelang aber auch hier eine reduktive Aufspaltung zu Aldehyd durch katalytische Druckhydrierung. Das Ozonid wurde in ½molarer Mischung in Methanol mit 20 Atm. Wasserstoffdruck bei 40—50° mehrere Stunden im Autoklaven geschüttelt. Nach 3 Stunden wird zur Beendigung der Reaktion die Temperatur auf 100° erhöht. Dabei entsteht das Tetraacetal des Adipindialdehyds. Es wurde zersetzt und der Dialdehyd als Dioxim gefällt und gekennzeichnet. Es zeigte die von Wohl (Lit. 43) beschriebenen Eigenschaften. Die Stickstoffbestimmung lieferte die berechneten Resultate.

Cyclopentenozonid nahm beim Schütteln mit Wasserstoff 70 % der berechneten Menge auf. Dabei entsteht Glutardi-

aldehyd, der aber in der Hauptsache acetalisiert wird. Auch hier wurde quantitativ der gebildete Aldehyd als Dioxim bestimmt. Das Dioxim hatte den Schmelzpunkt 171°, die Stickstoffbestimmung bestätigte seine Reinheit.

Methylglyoxal, durch katalytische Hydrierung von Mesityloxydozonid gewonnen, wurde nach Abdampfen des gleichzeitig entstandenen Acetons im Vakuum als Nitroosazon gefällt. Der ziegelrote Niederschlag ist ziemlich rein. Zur weiteren Reinigung wurde er aus Nitrobenzol umkristallisiert. Nach dem Trocknen wurde der Schmelzpunkt 284—285° gefunden. Die Stickstoffbestimmung bestätigte das Vorliegen von reinem Nitromethylglyoxalosazon.

6. Ozonidspaltung mit Grignardverbindungen.

Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Ozonide wurden auch Versuche mit Grignardverbindungen ausgeführt. Ölsäureozonid wurde mit Phenylmagnesiumbromid im Benzol-Äther-Gemisch zusammengebracht. Es wurde eine sehr heftige Reaktion beobachtet. Bei einigen Versuchen wurde festgestellt, daß sich mit 1 Mol Ölsäureozonid 4 Mole Grignardverbindung umsetzen. Das mit Chlorammonium zersetzte Gemisch enthielt saure und neutrale Bestandteile. Aus den Säuren konnte keine reine Substanz isoliert und gekennzeichnet werden. Aus dem Neutralteil ließ sich ein bei 170° 11 mm siedendes gelbes Öl gewinnen, dessen Analyse für ein Keton $C_{15}H_{22}O$ stimmt. Über den Reaktionsverlauf kann nach diesen Befunden nichts ausgesagt werden. Die Versuche wurden nicht weiter durchgeführt, weil die Gewinnung reiner Substanzen nicht gelang.

Bei der Umsetzung von Äthylmagnesiumbromid mit Ölsäureozonid konnten ebenfalls keine reinen Verbindungen isoliert werden. Als Säure wurde eine Substanz vom Schmelzpunkt 49—50° gewonnen. Die erhaltenen Analysenwerte stimmen aber nicht auf die zu erwartenden Produkte. Das aus dem Neutralteil erhaltene Öl zeigte Ketoneigenschaften. Mit Semicarbazid reagierte es unter Bildung eines bei 65° schmelzenden Körpers. Das Öl ging bei der Destillation bei 102° 10 mm über. Die Verbrennung lieferte keine befriedigenden Werte.

Cyclohexenozonid reagiert bei Zimmertemperatur ebenfalls mit Aethylmagnesiumbromid. Die Reaktion ist äußerst heftig; bei 0° aber tritt keine Umsetzung zwischen Ozonid und Grignardverbindung ein. Die aus deren Umsetzungsprodukt durch Zersetzen mit Chlorammonium erhaltenen Substanzen waren neutral und ließen sich destillieren. Es konnte kein konstanter Siedepunkt festgestellt werden. Nach der Destillation trat unter Braunfärbung Zersetzung ein.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Feststellungen gemacht:

I. 1. Bei der Einwirkung von Ozon auf Aldehyde werden Säuren und Persäuren gebildet. Der Verlauf dieser Reaktion wurde durch die quantitative Bestimmung der gebildeten Säure und Persäure untersucht. 2. Bei der Ozonisation der Aldehyde in Lösung findet eine Mitbeteiligung des Sauerstoffs an der Oxydation statt. Diese ist abhängig vom Aldehyd selbst, von der Aldehydkonzentration, Lösungsmittel, Ozonkonzentration und von der Temperatur.

II. Der Verlauf der Ozonisation von Olefinen in Lösung wurde quantitativ festgestellt. 1. Bei der Ozonisation von Cyclohexen wurde eine ähnliche Aktivierung von Sauerstoff wie bei den Aldehyden beobachtet. Sie tritt immer dann auf, wenn polymere Ozonide entstehen, und ist in der Hauptsache nur vom Lösungsmittel abhängig. Das auf diese Weise entstandene polymere Ozonid ist ein Gemisch aus Ozonid und Moloxyd. 2. Ölsäure lagert Ozon in Lösung ohne Sauerstoffaktivierung unter Bildung eines normalen Ozonids an. 3. Eine Reihe weiterer Ozonide reagiert zum Teil wie Cyclohexen oder Ölsäure. Es unterscheiden sich demnach zwei Arten von Ozoniden, polymere nach Art von Cyclohexenozonid und normale nach Art des Ölsäureozonids. 4. Eine Kennzeichnung der Ozonide wurde durch quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs, den sie bei der Spaltung mit Jodwasserstoff liefern, versucht. 5. Desgleichen wurde zu ihrer Kennzeichnung als Mikroreaktion das Verhalten der Ozonide katalytisch erregtem Wasserstoff gegenüber geprüft. 6. Bei den Reaktionen 4 und 5, sowie bei Spaltungen von Ozoniden werden häufig Umlagerungen beobachtet. Der Verlauf solcher Umlagerungsreaktionen wurde am Cyclohexen- und am Ölsäureozonid geprüft. Bei Ölsäureozonid wurden zwei Umlagerungsreaktionen festgestellt, eine die Aldehyd und Säure liefert, und eine zweite, bei der unter CO-Abspaltung Esterbildung eintritt. 7. Durch Überozonisation wird Ölsäureozonid wesentlich verändert. Hierbei findet wahrscheinlich Aufspaltung des Ozonids zu Persäuren statt. 8. Eine Untersuchung über Cyclohexenmoloxyd, durch Autoxydation von Cyclohexen entstanden, wurde durchgeführt. 9. Oxydative und reduktive Ozonidspaltungen wurden zur Feststellung der möglichen Ausbeute durchgeführt. Zur Darstellung der Säuren aus Ozoniden erwies sich die Spaltung mit alkalischen Permanganat oder mit Hydroperoxyd in alkalischer Lösung als brauchbare Methode. Zur Darstellung von Aldehyden ließ sich mit Erfolg die katalytische Hydrierung verwenden, die in guter Ausbeute höhere Aldehyde der Fettreihe und Dialdehyde, Glutar- und Adipindialdehyd lieferte.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Die Einwirkung von Ozon auf Aldehyde und Ketone.

Das bei allen Versuchen verwendete Ozon wurde aus absolut trockenem Sauerstoff mit einem Siemens-Ozonisator mit 5 Röhren hergestellt. Sein Höchstgehalt betrug 6 %.

1. Darstellung der Persäuren:

Butterpersäure, Isovalerianpersäure, Benzopersäure.

Als Lösungsmittel wurde zur Darstellung der Persäuren reinster und trockener Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Aldehyde wurden vor der Ozonisation frisch destilliert. Die beste Ausbeute an Persäuren erhält man durch Ozonisation kleiner Mengen des Aldehyd in verdünnter Lösung bei — 15 bis — 20°. Das Ende der Ozonisation ist an der Blaufärbung des Lösungsmittels zu erkennen. Einige Ansätze werden vereinigt und zur Entfernung des gelösten Ozons kurz evakuiert. Durch Titration von je 1 ccm wird die Lösung auf ihren Säure- und Persäuregehalt untersucht und dann sofort aufgearbeitet.

So lieferten z. B. 8 g Butyraldehyd in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert, der Titration nach auf 1 Mol Säure fast 1 Mol Persäure. Die Säuren wurden dem Lösungsmittel mit eiskalter gesättigter Natriumkarbonatlösung und 2 n-Natriumhydroxydlösung entzogen durch gefrorene, verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und gründlich ausgeäthert, und durch zweimalige Fraktionierung bei vermindertem Druck annähernd getrennt. Erhalten bei 26—30°, 12 mm, 2,85 g einer Fraktion mit 71,8 % Butterpersäure.

0,1036 g machten Jod frei entsprechend 14,3 ccm n/10 Thiosulfat.

Besser gelang die Trennung bei Isovalerianpersäure. 8 g Isovaleraldehyd wurden in 400 ccm Lösungsmittel ozonisiert. Die Titration ergab einen Gehalt von 5,5 g Persäure. Durch Ausschütteln mit eiskalter gesättigter Natriumbicarbonatlösung wurde zuerst die

Säure entfernt, dann mit eisgekühlter 2n-Natronlauge die Persäure. Nach zweimaliger Fraktionierung i. V. wurden 3,9 g einer 92,7%igen Isovalerianpersäure erhalten. Siedepunkt 31—32°, 1 mm.

0,1012 g machten Jod frei entsprechend 15,93 ccm n/10 Thiosulfat.

Unter den Bedingungen der Persäuredarstellung wurde Isovaleraldehyd mit Sauerstoff allein behandelt. Bei diesem Autoxydationsversuch waren nur 2 mg Persäure und keine Säure gebildet worden.

Aus 8 g reinem Benzaldehyd entstanden bei der Ozonisation 5,2 g Benzopersäure. Die Abtrennung der Benzoesäure mit Bicarbonat gelingt nicht, da auch die Persäure ausgeschüttelt wird. Es wurde daher vorgezogen, die Säuren mit eiskalter Lauge (gerade bis zur Rötung von Phenophthalein) dem Tetrachlorkohlenstoff zu entziehen, um aus der mit Eiswasser auf 400 ccm verdünnten Lösung ihrer Natriumsalze nach A. v. Baeyer (Lit. 9) das Bariumsalz der Benzopersäure zu fällen. Nach seiner Zersetzung mit gefrorener Schwefelsäure wurden durch Aufnahme in Chloroform 2,3 g einer 99%igen Benzopersäure erhalten. Schmp. 39—40°.

0,1098 g machten Jod frei entsprechend 15,76 ccm n/10 Thiosulfat.

Aus der Mutterlauge der Bariumsalzfällung wurden nach dem Ansäuern durch Ausäthern 4,5 g Benzoesäure mit einem Persäuregehalt von 35,3 % erhalten, die durch nochmalige Trennung über das Bariumsalz weitere 0,35 g 98,5%ige Benzopersäure lieferten.

Die Persäuren gaben die in der Literatur beschriebenen Reaktionen.

2. Quantitative Bestimmung der Ozonisationsprodukte.

Beim Leiten eines ozonisierten Sauerstoffstroms durch eine Lösung des Aldehyds wird das Ozon nicht vollständig verbraucht. Zur Ermittlung des zur Einwirkung gelangenden Ozons war daher die Bestimmung der Menge des eingeleiteten und des unverbraucht durchgeströmten Agens erforderlich, welche im wesentlichen nach dem von F. G. Fischer (Lit. 4) beschriebenen Verfahren bei der Ozonisation der Äther und Alkohole durchgeführt wurde. Das Ozon durchströmte nach Verlassen des Ozonisators zwei aneinandergeschmolzene Schliffwaschflaschen. In der ersten befand sich das organische Substrat, in der zweiten wurde das unverbraucht durchströmte Ozon bestimmt. Vor und nach jeder Ozonisation wurde der Ozongehalt bestimmt, indem man den ozonisierten Sauerstoff 5 Minuten lang durch eine Spiralwaschflasche mit 15 ccm 10%iger Jodkalilösung und 15 ccm gesättigter Borsäurelösung perlen ließ. Dieselbe Mischung befand sich in der zweiten der aneinander geschmolzenen Waschflaschen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs (durchschnittlich 15 Literstunden) und die in jedem Versuch verwen-

dete absolute Menge wurde durch eine Gasuhr kontrolliert, welche noch 10 ccm abzulesen gestattete, die Versuchsdauer mit einer Stoppuhr bestimmt.

Statt der einzelnen Titrationen wird in der vorliegenden Arbeit nur das verbrauchte Ozon, wie es sich durch Abzug des unverbrauchten von dem eingeleiteten errechnet, in ccm n/10 Thiosulfatlösung angegeben. Z. B.: Ozon 24,1 heißt, daß die verbrauchte Ozonmenge 24,1 ccm n/10 Jodlösung freigemacht hätte (1 O_3 = 2 Äq. Jod). Die Titration der Säuren (5 ccm der Lösung in 50 ccm Eiswasser) wurde sofort nach der Ozonisation — in der Lösung ist kein Ozon vorhanden — bis zur schwachen mindestens 1 Minute bleibenden Rosafärbung von Phenolphthalein ausgeführt. Durch Vergleichstitrationen konnte festgestellt werden, daß die Persäuren so nicht mit erfaßt werden (mit Ausnahme der Benzopersäure, die daher in anderer Weise bestimmt wurde).

Zur Persäurebestimmung wurden sofort 5 ccm Reaktionsgemisch mit 10 ccm 2n-Schwefelsäure und 5 ccm 10 % KJ-Lösung versetzt, durchgeschüttelt, nach drei Minuten mit Eiswasser auf 100 ccm verdünnt und titriert. Die Persäure wird bei der Säuretitration nicht zu Säure zersetzt: man erhält auch sofort nach der Neutralisation gleiche Jodausscheidungen.

Die Belegzahlen (z. B.: Säure 19,8, Persäure 16,0) geben die gesamte Säure- und Persäuremenge in ccm n/10 Lauge bezw. ccm n/10 Thiosulfat an. Zu jeder Bestimmung waren zwei Kontrollen erforderlich: zunächst wurde der reine Aldehyd auf seinen meistens kaum nachweisbaren Säure- oder Persäuregehalt untersucht, dann wurde die Säure- und Persäurebildung beim Durchleiten von reinem Sauerstoff genau unter den Bedingungen der Ozonisation bestimmt. Die Resultate dieser Titrationen sind der Kürze halber meistens nicht angegeben. In einigen Fällen, wo die Autoxydation merklich war, sind sie unter Ziffer a bei den betreffenden Säure- und Persäurewerten angeführt. In allen Fällen sind sie bei den Ozonisationsversuchen abgezogen.

Die Summe der zur Titration der Säure (Aldehyd + 1 Atom O) verbrauchten ccm n/10 Lauge und der von der Persäure (Aldehyd + 2 Atome O) freigemachten ccm n/10 Jodlösung gibt direkt die Anzahl Atome Sauerstoff an, welche oxydierend gewirkt haben. Denn ein Äquivalent Lauge bezw. Thiosulfat bei der Säure- und Persäurebestimmung entspricht einem Atom O. Durch Division mit der Hälfte der ccm n/10 Jodlösung, welche von der umgesetzten Ozonmenge aus Kaliumjodid freigemacht worden wären, errechnet sich die Oxydationszahl des Ozons, d. h. die Anzahl Sauerstoffatome, welche pro Ozonmolekül oxydierend gewirkt haben. Ist die Oxydationszahl z. B. 3, so ist die Summe der Säure- und Persäurewerte = $^3/_2$ des Ozonwertes.

Alle Ozonisationen dauerten 5 Minuten; die Temperaturangaben gelten für das Bad.

Bei der Ozonisation von unverdünntem Acetaldehyd wird das Reaktionsbild von der auch bei — 10° bedeutenden Autoxydationsgeschwindigkeit und von der rasch erfolgenden Weiterumsetzung der Acetopersäure beeinflußt.

20 ccm Acetaldehyd — 10°

1.	Ozon 31,4	Säure 38,5	Persäure 9,1	Oxydationszahl 3,0
1a.		2,6	0,3	
2.	30,6	29,0	16,0	2,9
3.	24,1	19,8	16,0	3,0
3a.		7,0	11,3	
4.	29,9	44,0	1,5	3,0
4a.		10,0	12,0	
5.	26,3	38,0	1,0	3,0

In verdünnter CCl_4-Lösung ist der Aldehyd sauerstoff-beständiger und liefert mehr Persäure. Allerdings wird in diesen Versuchen mit 2%igen Aldehydlösungen nur ungefähr die Hälfte des eingeleiteten Ozons verbraucht. Tetrachlorkohlenstoff allein wird von Ozon in den Versuchszeiten nicht im geringsten angegriffen, in Anwesenheit eines Aldehyds bildet sich jedoch eine geringe Menge Phosgen, am Geruch erkennbar.

0,5 ccm Acetaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 30°.

6.	Ozon 15,6	Säure 10,4	Persäure 12,8	Oxydationszahl 3,0
6a.		0,8	0,0	

2 ccm Acetaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 30°.

7.	Ozon 19,6	Säure 20,0	Persäure 8,1	Oxydationszahl 2,9

3. Mitbeteiligung des Sauerstoffs bei der Ozonisation in Lösung.

Beim Butyraldehyd waren Säure und Persäure in äquivalenten Mengen nachweisbar. Die Oxydationszahl des Ozons, welche beim Acetaldehyd nicht über 3 steigt, ist auf 8 angewachsen.

0,5 ccm Butyraldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

8.	Ozon 11,3	Säure 14,7	Persäure 30,3	Oxydationszahl 8,0
8a.		0,3	0,2	
9.	19,3	17,2	29,9	4,9

Isovaleraldehyd zeigte ähnliche Verhältnisse.

0,5 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

10.	Ozon 15,0	Säure 18,8	Persäure 37,5	Oxydationszahl 7,5
11.	17,1	18,2	36,1	6,4

In den Sauerstoffkontrollen entstand keine nachweisbare Menge Säure und Persäure. Isovaleraldehydlösungen, in welchen durch Ozonisation eine bestimmte Menge Säure und Persäure erzeugt worden war, autoxydierten sich nicht schneller als Lösungen säure- und persäurefreier Präparate. Dies wurde an einer Reihe von Versuchen mit wechselnder Konzentration geprüft, indem zu-

nächst bei ganz reinem Aldehyd nach 5 Minuten langem Durchleiten von reinem Sauerstoff die Autoxydation bestimmt wurde. Dann wurde durch Ozonisation eine kleine Menge Säure und Persäure erzeugt und unter den Anfangsbedingungen wieder die Autoxydation bestimmt. Als Ergebnisse wurden gefunden:

0,5 ccm (säure- u. persäurefreier) Isovaleraldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

Sauerstoff eingeleitet:

12. Säure 0,0 Persäure 0,0 Autoxydation 0,0

Eine Minute Ozon eingeleitet: (bez. auf n/10 NaOH)

13. Säure 6,25 Persäure 10,5

5 Minuten Sauerstoff eingeleitet:

14. Säure 6,25 Persäure 10,5 Autoxydation 0,0

20 Minuten Sauerstoff eingeleitet:

15. Säure 6,25 Persäure 13,7 Autoxydation 6,4

1 Minute Ozon eingeleitet:

16. Säure 11,25 Persäure 20,0

5 Minuten Sauerstoff eingeleitet:

17. Säure 11,25 Persäure 20,0 Autoxydation 0,0

20 Minuten Sauerstoff eingeleitet:

18. Säure 11,25 Persäure 20,0 Autoxydation 0,0

1 Minute Ozon eingeleitet:

19. Säure 14,4 Persäure 27,5 Autoxydation 0,0

20 Minuten Sauerstoff eingeleitet:

20. Säure 14,4 Persäure 27,5 Autoxydation 0,0

Auch bei reinem Acetaldehyd wurde eine solche Versuchsreihe ausgeführt.

20 ccm besonders gereinigter, vollkommen säure- und persäurefreier im N_2-Strom destillierter Acetaldehyd.

5 Minuten Sauerstoff eingeleitet:

21. Säure 2,6 Persäure 0,3 Autoxydation 3,2

1 Minute Ozon eingeleitet:

22. Säure 6,8 Persäure 8,3

5 Minuten Sauerstoff eingeleitet:

23. Säure 13,3 Persäure 6,6 Autoxydation 3,1

Es wurde beobachtet, daß die Autoxydation von reinem Acetaldehyd unter gleichen Bedingungen ganz verschiedene Werte annimmt (vgl. 1a, 3a, 4a). Dies kann nur so erklärt werden, daß durch das Eintauchen von Meßpipetten in den Aldehyd geringe Spuren von Metallsalzen dem Aldehyd zugeführt werden, welche dann ihrerseits die Autoxydation wesentlich zu beeinflussen vermögen. Unter den Versuchsbedingungen kann, wie aus den angeführten Werten hervorgeht, eine autokatalytisch beschleunigte Sauerstoffeinwirkung nicht zur Erklärung der Überwerte herangezogen werden.

Die Geschwindigkeit der Reaktion: Persäure + Aldehyd = 2 Säure wurde mehrfach unter den Temperatur- und Konzentrationsbedingungen der Ozonisation in teilweise ozonisierten Aldehydlösungen verfolgt.

0,5 ccm Benzaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei —10° ozonisiert 4 Minuten nach der Ozonisation enthält die Lösung, bei —10° gehalten:

24. Säure 12,3 Persäure 16,5

11 Minuten nach der Ozonisation enthält die Lösung:

25. Säure 12,3 Persäure 16,5

Die Werte waren nach 35 Minuten und 60 Minuten noch unverändert.

0,5 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei —10° ozonisiert; 6 Minuten nach der Ozonisation enthält die Lösung, bei —10° gehalten:

26. Säure 8,4 Persäure 16,8

40 Minuten nach der Ozonisation:

27. Säure 9,4 Persäure 16,3

Bei Zimmertemperatur ist die Umsetzung der Persäure mit Aldehyd zu 2 Mol Säuren nach wenigen Minuten beendet. Die Geschwindigkeit der Reaktion bei —10° ist aber, wie erwähnt, nicht hinreichend um das Zurückbleiben der Persäure unter dem molekularen Verhältnis nach Gleichung VI. und das Überwiegen der Säure voll zu erklären.

Chloral reagiert in 2%iger Lösung nur äußerst träge mit Ozon. Bei —10° werden nur 17 % des eingeleiteten Ozons umgesetzt. Die Oxydationszahl hat den niedrigen Wert 1,2.

0,5 ccm Chloral in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff (Versuch 28 bei —10°, Versuch 29 bei ± 0°).

28.	Ozon	5,8	Säure	1,3	Persäure	2,2	Oxydationszahl 1,2
29.		9,3		1,5		4,8	1,4

a) Einfluß der Aldehydkonzentration.

Er wurde am Beispiel des Isovaleraldehyds genauer untersucht.

1 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff —10°.

30.	Ozon	21,6	Säure	23,8	Persäure	42,0	Oxydationszahl 6,1
31.		21,5		22,9		34,0	5,3

2 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff —10°.

32.	Ozon	25,7	Säure	25,5	Persäure	37,0	Oxydationszahl 4,9
32a.				3,8		2,8	
33.		29,7		30,6		43,5	5,0
33a.				3,5		0,9	

5 ccm Isovaleraldehyd in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff —10°.

34.	Ozon	33,5	Säure	32,9	Persäure	37,0	Oxydationszahl 4,6
34a.				5,1		1,6	
35.		34,2		44,6		39,5	4,9

20 ccm Isovaleraldehyd —10°.

36.	Ozon	37,0	Säure	28,5	Persäure	26,0	Oxydationszahl 2,9
36a.				9,8		24,0	

Die Oxydationszahlen nehmen mit steigender Aldehydkonzentration ab, bis zum Wert 3 für den reinen Isovaleraldehyd. In aldehydreicheren Lösungen werden natürlich die Persäurewerte zugunsten der Säurewerte geringer. Unter den Versuchsbedingungen beginnt die Autoxydation bei 10%igen Lösungen meßbar zu werden,

beim reinen Aldehyd erreicht sie fast die Wirkung des 6%igen Ozons. Bei Bestimmungen mit Heptylaldehyd und Benzaldehyd sind dagegen die Oxydationszahlen in 2%igen Lösungen geringer als in 8—20%igen. In den unverdünnten Aldehyden ist die Oxydationszahl ebenfalls 3.

0,5 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

37.	Ozon 16,7	Säure 8,5	Persäure 16,7	Oxydationszahl	3,0
38.	15,4	7,4	14,2		2,9
39.	15,7	8,4	16,7		3,2

1 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

40.	Ozon 16,3	Säure 11,2	Persäure 15,0	Oxydationszahl	3,2
41.	17,8	11,5	18,0		3,3

2,0 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

42.	Ozon 20,7	Säure 15,1	Persäure 21,1	Oxydationszahl	3,5

5 ccm Heptylaldehyd in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

43.	Ozon 13,0	Säure 18,7	Persäure 10,3	Oxydationszahl	4,5
43a.		0,3	1,5		
44.	11,5	11,3	11,6		4,0
45.	12,7	19,0	9,5		4,5
46.	12,8	16,6	11,5		4,4

10 ccm Heptylaldehyd in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

47.	Ozon 21,3	Säure 23,1	Persäure 12,0	Oxydationszahl	3,3

Bei Benzaldehyd wurden folgende Werte gefunden:

0,5 ccm Benzaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

48.	Ozon 15,8	Säure 8,1 *)	Persäure 16,2	Oxydationszahl	3,1
49.	17,1	(12,4**)	17,0		(3,7)
50.	15,8	7,9 *)	16,1		3,0

1 ccm Benzaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

51.	Ozon 20,5	Säure 11,3	Persäure 21,3	Oxydationszahl	3,3

2 ccm Benzaldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

52.	Ozon 24,0	Säure 27,1	Persäure 49,1	Oxydationszahl	6,2
52a.		1,5	1,1		

5 ccm Benzaldehyd in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

53.	Ozon 25,1	Säure 33,5	Persäure 39,5	Oxydationszahl	5,8

20 ccm Benzaldehyd in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 10°.

54.	Ozon 30,5	Säure 27,4	Persäure 18,0	Oxydationszahl	3.0
54a.		24,9	13,0		

Bei der Untersuchung der Benzaldehydozonisationsprodukte konnte die Benzoesäure nicht direkt bestimmt werden, da bis zum Umschlag von Phenolphthalein 84 % der Persäure mittitriert wird. An künstlichen Gemischen von Säure und Persäure konnte dies festgestellt werden.

55. 0,1692 g Substanz bestehend aus 0,1118 g Benzopersäure und 0,0511 g Benzoesäure.
bis zum Umschlag verbrauchte ccm n/10 Natronlauge : 11,4
für Benzoesäure theoretisch berechnet : 4,2
84,2 % der Persäure mittitriert.

*) = Gesamtsäuretitration.
**) Direkte Säuretitration.

56. 0,2041 g Substanz bestehend aus 0,0691 g Benzopersäure und 0,135 g Benzoesäure.
bis zum Umschlag verbrauchte ccm n/10 Natronlauge : 15,3
für Benzoesäure theoretisch berechnet : 11,0
84,8 % der Persäure mittitriert.

Geeignetere Indikatoren als Phenolphthalein wurden durch die Persäure oxydiert, sodaß folgende indirekte Bestimmung der Persäure angewendet werden mußte.

5 ccm des ozonisierten Aldehyds wurden in eine mit 20 ccm n/10 HCl angesäuerte Kaliumjodidlösung von 0° eingegossen. Zuerst wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert, dann sofort zur Bestimmung der organischen Säure (a schon vorhandene + b durch Reduktion der Persäure entstandene Säure) mit n/10 Lauge neutralisiert. Durch Abzug der aus den Thiosulfatwerten errechneten Menge b vom Gesamtsäurewert c erhält man die bei der Ozonisation gebildete Säuremenge a. Beim Heptylaldehyd und Butyraldehyd stimmten die auf diesem Wege erhaltenen Werte mit den direkten Titrationen überein.

Heptylaldehyd, Säurebestimmungen:

57. a) Direkte Säuretitration: 8,5 10,1 10,5
b) Gesamt-Säuretitration: 8,65 10,7 10,7

Butyraldehyd, Säurebestimmungen:

58. a) Direkte Säuretitration: 14,7
b) Gesamt-Säuretitration: 14,2

b) Einfluß der Temperatur.

1 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff — 65° (CCl_4 teilweise fest).

59. Ozon 16,7 Säure 12,6 Persäure 19,2 Oxydationszahl 3,8
Der gleiche Ansatz bei +10°.
60. Ozon 23,7 Säure 37,6 Persäure 26,6 Oxydationszahl 5,4

Die Oxydationszahl nimmt bei tiefen Temperaturen ab.

c) Einfluß des Lösungsmittels.

Bei der Ozonisation der Aldehyde in anderen Lösungsmitteln sind die Oxydationszahlen nicht so hoch wie im Tetrachlorkohlenstoff; sie betragen meist weniger als 3. Untersucht wurde:

Wasser bei 0°.

Gesättigte Lösung von Isovaleraldehyd = 0,4 ccm Aldehyd auf 25 ccm Wasser.

61. Ozon 9,6 Säure 7,4 Persäure 6,0 Oxydationszahl 2,8
62. 13,1 8,4 7,5 2,4

Bei diesen Versuchen gelangen nur 30 % des eingeleiteten Ozons zur Reaktion.

Chloräthyl bei —40°.

1 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm Chloraethyl.

63. Ozon 40,8 Säure 19,0 Persäure 22,0 Oxydationszahl 2,0
64. 40,8 18,7 22,0 2,0

Aceton bei —28°.

1 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm Aceton.

65.	Ozon 38,1	Säure 20,4	Persäure 22,5	Oxydationszahl	2,3
66.	30,0	16,4	17,8		2,3

1 ccm Heptylaldehyd in 25 ccm Aceton.

67.	Ozon 31,1	Säure 9,7	Persäure 6,7	Oxydationszahl	1,1

Essigester bei —25°.

1 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm Essigester.

68.	Ozon 31,6	Säure 24,4	Persäure 29,2	Oxydationszahl	3,4
69.	31,9	25,3	32,8		3,6

d) Einfluß der Ozonkonzentration.

Bei der Verwendung von niedrigprozentigem Ozon steigt die Oxydationszahl stark an. Untersucht wurde Benzaldehyd in einer 20%igen Lösung. Als Lösungsmittel wurde eine bei 60—70° übergehende Petroläther- (Hexan-) Fraktion verwendet, die durch Behandeln mit Schwefelsäure gereinigt wurde. Sie war gegen Brom beständig. Die Ozonisation wurde bei Raumtemperatur ohne Kühlung (19°) ausgeführt. Die Ozonkonzentration (in Gewichtsprozenten angegeben) änderte sich während der Versuchsdauer nicht.

5 ccm Benzaldehyd in 20 ccm Hexan +19°.

70.	Ozonkonz. 6 %	Ozon 23,2	Säure 36,0	Persäure 44,0	Oxyd.-Zahl	6,9
71.	6 %	23,6	36,4	36,4		6,2
72.	4,6 %	17,1	24,0	38,0		7,3
73.	3,7 %	17,3	30,0	38,0		7,9
74.	3,2 %	14,6	22,0	33,0		7,5
75.	2,1 %	12,0	31,5	33,0		10,7
76.	1,45 %	6,6	17,5	23,0		12,3
77.	1,4 %	6,2	17,0	23,5		13,1
78.	1,4 %	6,9	19,0	27,0		13,3
79.	1,3 %	5,9	16,0	27,0		14,8
80.	1,1 %	5,4	11,0	12,0		8,5
81.	0,95 %	4,9	7,0	9,0		6,5
82.	0,7 %	3,4	5,0	7,0		7,0
83.	0,6 %	3,5	3,0	7,0		5,7
84.	0,55 %	3,8	3,0	5,0		4,2
85.	0,5 %	3,6	2,0	4,5		3,6

Änderung der Temperatur: im Bade bei 0°.

86.	Ozonkonz. 1,8 %	Ozon 8,6	Säure 14,0	Persäure 33,5	Oxyd.-Zahl	11,0
87.	1,3 %	6,2	13,0	23,0		14,8

Änderung der Konzentration des Aldehyds (2,5 ccm Aldehyd in 10 ccm Hexan).

88.	Ozonkonz. 2,1 %	Ozon 12,0	Säure 31,5	Persäure 33,0	Oxyd.-Zahl	10,8
89.	1,0 %	6,3	21,5	28,0		15,7

4. Gasvolumetrische Bestimmungen.

Eine Bunte-Bürette (116 ccm Inhalt) wurde mit Sauerstoff bezw. ozonisiertem Sauerstoff gefüllt. Man gab dann eine Lösung eines Aldehyds in Tetrachlorkohlenstoff in ihr oberes Einsatzgefäß,

preßte mit Hilfe des Überdruckes einer Gasbombe ein bestimmtes Volumen (5 ccm) ein, schüttelte 30 Sekunden und ließ dann 10 Minuten zum Temperaturausgleich stehen. Durch Anschließen des oberen Rohres der Bürette an zwei quecksilbergefüllte, mit einem Schlauch verbundene Manometerröhren (die eine war in ccm/10 eingeteilt), und wieder Ausgleichen auf Atmosphärendruck konnte man die Volumenveränderung in der Bürette ablesen.

Die Kontrollen mit Sauerstoff allein zeigten Volumenvergrößerungen, welche dem eingepreßten Volumen + dem Dampfdruck der Lösung, weniger dem für eine geringfügige Autoxydation der Aldehyde verbrauchten Sauerstoff entsprachen. Die Volumenveränderungen in den Versuchen mit Ozon ergaben nach der Korrektur mit den Kontrollwerten die bei der Ozonisation verbrauchten Gasmengen. Die zur Einwirkung gelangende Ozonmenge wurde durch Einpressen von Kaliumjodidlösung (mit Borsäure) in einer mit ozonisiertem Sauerstoff gleicher Konzentration gefüllten zweiten Bürette bestimmt. Die Werte von Versuch 1 z. B. wurden in folgender Weise berechnet:

Volumenzunahme im O_2-Kontrollversuch	20,00 ccm
Volumenzunahme im Ozonversuch	2,5 ccm
Verbrauchtes Gasvolumen	17,5 ccm
Ozon = 4,90 ccm n/10 Thiosulfat (20°, 728 mm)	6,15 ccm
O_2-Verbrauch	11,35 ccm

Pro Ozonmoleküle haben also 6,6 Atome Sauerstoff reagiert (Oxydationszahl).

Den Titrationswerten nach waren entstanden:	Säure	Persäure
	13,70	4,00
im O_2-Kontrollversuch	2,25	0,25
	11,45	3,75

Daraus errechnet sich die Oxydationszahl 6,2.

Die weiteren Resultate folgen in gekürzter Form:

0,3 ccm Isovaleraldehyd in 5 ccm CCl_4 (20°, 728 mm)

1. 5,5 ccm Ozon, Volumenabnahme 12,2 ccm, Oxydationszahl 5,4
   Titriert: Ozon 4,4, Säure 6,2, Persäure 5,6, „ 5,4
   0,6 ccm Isovaleraldehyd in 25 ccm CCl_4 (20°, 728 mm).
2. 6,1 ccm Ozon, Volumenabnahme 17,5 ccm, Oxydationszahl 6,6
   Titriert: Ozon 4,9, Säure 11,4, Persäure 3,7 „ 6,2
   1,2 ccm Isovaleraldehyd in 10 ccm CCl_4 (19°, 736 mm).
3. 6,9 ccm Ozon, Volumenabnahme 20,4 ccm, Oxydationszahl 6,9
   Titriert: Ozon 5,5, Säure 19,0, Persäure 1,7 „ 7,5
   1,2 ccm Isovaleraldehyd in 10 ccm CCl_4 (16°, 731 mm).
4. 5,3 ccm Ozon, Volumenabnahme 21 ccm, Oxydationszahl 8,8
   Titriert: Ozon 4,3, Säure 11,0, Persäure 3,8, „ 6,9
   1 ccm Isovaleraldehyd in 1 ccm CCl_4 (17°, 729 mm).

5. 5,15 ccm Ozon, Volumenabnahme 22,2 ccm, Oxydationszahl 8,4
Titriert: Ozon 4,15, Säure 20,8, Persäure 0,0, „ 10,0
Beim Einpressen von Isovaleraldehyd ohne Lösungsmittel trat eine heftige Explosion ein.
0,25 ccm Isovaleraldehyd in 5 ccm Eisessig (18°, 741 mm).
6. 4,3 ccm Ozon, Volumenabnahme 6,3 ccm, Oxydationszahl 3,9
0,3 ccm Benzaldehyd in 5 ccm CCl_4 (16°, 728 mm).
7. 5,6 ccm Ozon, Volumenabnahme 14,7 ccm, Oxydationszahl 6,2
Titriert: Ozon 4,5, Säure 5,1, Persäure 7,4, „ 5,6
0,3 ccm Acetaldehyd in 5 ccm CCl_4 (16°, 728 mm).
8. 5,6 ccm Ozon, Volumenabnahme 14,7 ccm, Oxydationszahl 6,1
Titriert: Ozon 4,5, Säure 5,2, Persäure 7,4, „ 5,6

5. Ozoneinwirkung auf Ketone.

Im Gegensatz zu reinen Aldehyden werden Ketone nur sehr langsam von Ozon angegriffen. Nur etwa 6 % des eingeleiteten Ozons gelangen zur Reaktion.

Durch 10 ccm Cyclohexanon, das über die Bisulfitverbindung gereinigt war, wurde 9 Stunden lang ein 6%iger Ozonstrom geleitet. Das Keton war sehr viscos geworden, mit Titanschwefelsäure konnte Wasserstoffperoxyd nachgewiesen werden. Aus Kaliumjodidlösung scheiden 0,1 ccm des Reaktionsproduktes Jod aus entsprechend 1,5 ccm n/10 Thiosulfat. Die gesamte Menge verbraucht 335 ccm n/10 Lauge. Hieraus berechnen sich 2,45 g Adipinsäure. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen. Die sauren Bestandteile wurden dem Äther mit 2 n-Sodalösung entzogen; nach zweimaligem Durchschütteln mit Soda war aktiver Sauerstoff nicht mehr nachzuweisen. Aus dem Äther wurden nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen 5,8 g Cyclohexanon zurückgewonnen (gekennzeichnet durch das Semicarbazon Smp. 165°). Zersetzungsprodukte konnten nicht beobachtet werden. Aus der soda-alkalischen Lösung konnten nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und dreimaligem Schütteln mit wenig Äther 1,95 g Adipinsäure gewonnen werden (Smp. 148—149°).

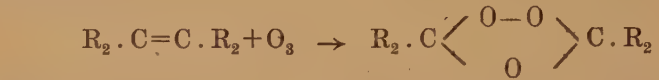
Bei Diäthylketon wurden dieselben Beobachtungen wie bei Cyclohexanon gemacht. 10 g Keton wurden 8 Stunden ohne Lösungsmittel ozonisiert. 0,1 ccm des Reaktionsproduktes machten nach mehrstündigem Stehen nach und nach Jod frei entsprechend insgesamt 1,05 ccm n/10 Thiosulfat. Das Ozonisationsprodukt verbrauchte 340 ccm n/10 Lauge. Hieraus errechnet sich 2,3 g Essig- bezw. Propionsäure. Nach Aufnahme des Ketons in Äther konnten durch Schütteln mit Lauge 2,1 g Rohsäuren gewonnen werden. Bei der Destillation gingen 2 Fraktionen über. Die erste in der Hauptsache beim Sdp. 116—126°, die zweite beim Sdp. 140—146°, welche aus Essig- und Propionsäure bestanden. Aus dem Äther wurde 4,6 g unverändertes Keton zurückgewonnen.

II. Teil.

Zur Kenntnis der Ozonide.

A. Bestimmung der Ozonzahl.

Die Bestimmung der Ozonzahl stellt den quantitativen Verlauf der Reaktion:



in Lösung dar. Zu dieser Bestimmung lassen sich geeignete maßanalytische Methoden nicht anwenden, weshalb folgendes Verfahren ausgearbeitet wurde. Es wurden wieder, wie bei den vorherigen Versuchen, zwei aneinandergeschmolzene Schliffwaschflaschen benützt. In der ersten Flasche, die direkt an den Ozonisator angeschlossen war, befanden sich 25 ccm einer 0,8 molaren Lösung des zu untersuchenden Olefines. Als Lösungsmittel wurde trockener Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Die Temperatur des Bades, in das die erste Flasche eintauchte, betrug — 20°. In der zweiten Waschflasche waren 15—20 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung und ebensoviel gesättigte Borsäurelösung. In der 0,8 molaren Lösung reagieren niedermolekulare ungesättigte Stoffe quantitativ mit Ozon und Jodausscheidung ist erst dann in der zweiten Flasche festzustellen, wenn die Doppelbindung vollständig ozonisiert ist, Jodausscheidung ist dann ein Zeichen für die Beendigung der Reaktion. Höhermolekulare Stoffe dagegen, wie z. B. Ölsäure, verbrauchen zunächst in der 0,8 molaren Lösung ebenfalls quantitativ das Ozon. Wenn 90 bis 95 % ozonisiert sind, reagiert der Rest nur noch langsam mit Ozon, sodaß kurze Überozonisation notwendig ist, bis die gesamte Ölsäure in Ozonid übergeführt ist. Die Ozonisation galt in allen Fällen erst dann als beendet, wenn 5 Tropfen der Lösung 2 Tropfen 0,5 molarer Bromtetrachlorkohlenstofflösung 3 Minuten lang nicht entfärbten. Die Versuchsdauer betrug meist 60 Minuten und wurde mit einer Stoppuhr genau bestimmt. Die Menge des eingeleiteten Ozons errechnet sich aus dem Mittelwert, der vor der Ozonisation und sofort nach Beendigung des Durchleiteversuches, wie bei den Aldehyden, ausgeführten Ozonbestimmungen. Diese in den meisten Fällen sehr gut übereinstimmenden Resultate, berechnet auf eine

Minute und multipliziert mit der Versuchsdauer, ergeben die eingeleitete Menge. Hiervon abgezogen wird die in der zweiten Waschflasche festgestellte Menge des unverbraucht durchgeströmten Agens, als Resultat bleibt die zur Reaktion gelangte Ozonmenge. Der Kürze halber ist bei den folgenden Versuchen nur die letzte Zahl aufgeführt. Die theoretisch notwendige Ozonmenge, die von der Substanz aufgenommen werden sollte, errechnet sich in ccm n/10 Thiosulfat nach der einfachen Formel:

$$\text{Theoretische Ozonmenge} = \frac{\text{Einwage} \times 20\,000}{\text{Molekulargewicht}}$$

(Einwage in g, Molekulargewicht in g, 20 000 in ccm)

Die Substanz, auf 25 ccm Lösungsmittel $^1/_{50}$ Mol, wurde mit der analytischen Wage genau eingewogen. Als Bestimmungszahl wurde die Ozonzahl gewählt. Sie ist 1, wenn für eine C=C Bindung ein Mol Ozon verbraucht wird. Wie erwähnt, beträgt sie für polymere Ozonide weniger als 1, für normale Ozonide ist sie = 1, bei 2 Doppelbindungen ist sie also $^2/_2$ oder auch = 1.

Großer Wert war auf die Reinheit der verwendeten ungesättigten Stoffe zu legen. Zu dieser Bestimmung wurde die sehr empfindliche Refraktion der Natriumlinie gewählt, in einigen glatt verlaufenden Fällen auch die Bromtitration. Bei festen Substanzen wurde der Schmelzpunkt ermittelt.

1. Ozonisation von Cyclohexen.

Bestimmungen des Reinheitsgrades:

Refraktion: $n_D^{20^0}$ = gef. 1,4473 Lit. 1,4455.
1,4471

Bromtitration: 0,466 g Substanz verbrauchen 111,7 ccm n/10 Bromtetrachlorkohlenstofflösung entsprechend 98,3 % Cyclohexen.

Ozonzahl:

1. 1,6061 g Substanz in 25 ccm CCl_4 $\pm$ 0°.
   Theoret. Menge Ozon 391,7 Verbr. Ozon 310,6 Ozonzahl 0,793
2. 1,602 g Substanz in 25 ccm CCl_4 — 20°.
   Theoret. Menge Ozon 390,7 Verbr. Ozon 309,8 Ozonzahl 0,793
3. 1,6287 g Substanz in 30 ccm CCl_4 — 30°.
   Theoret. Menge Ozon 397,25 Verbr. Ozon 317,25 Ozonzahl 0,799
4. 1,6154 g Substanz in 25 ccm CCl_4 — 20°.
   Theoret. Menge Ozon 394 Verbr. Ozon 303,9 Ozonzahl 0,771

Bei allen vier Versuchen entsteht das vollständig unlösliche polymere Ozonid. Die Fehlergrenze bei den Versuchen beträgt $\pm$ 2 %. Ein Einfluß der Temperatur auf die Ozonzahl im Bereich von 0° bis — 30° ist bei Cyclohexen nicht zu beobachten.

a) Einfluß der Cyclohexenkonzentration.

Mit fallender Konzentration wird die Ozonzahl größer.

5. 0,8339 g Substanz in 25 ccm CCl_4 — 20° (0,4 mol. Lösung).
Theoret. Menge Ozon 203,4 Verbr. Ozon 178,85 Ozonzahl 0,879
6. 0,834 g Substanz in 25 ccm CCl_4 — 20°.
Theoret. Menge Ozon 203,4 Verbr. Ozon 177,8 Ozonzahl 0,874
7. 0,4562 g Substanz in 25 ccm CCl_4 — 20° (0,2 mol. Lösung).
Theoret. Menge Ozon 111,2 Verbr. Ozon 104,8 Ozonzahl 0,942
8. 0,212 g Substanz in 25 ccm CCl_4 — 20° (0,1 mol. Lösung).
Theoret. Menge Ozon 51,7 Verbr. Ozon 51,9 Ozonzahl 1,004

b) Einfluß des Lösungsmittels.

Äthylchlorid — 30°:

9. 0,8046 g Substanz in 25 ccm Lösungsmittel.
Theoret. Menge Ozon 196,3 Verbr. Ozon 185,1 Ozonzahl 0,943

Chloroform — 20°:

10. 0,819 g Substanz in 25 ccm Lösungsmittel.
Theoret. Menge Ozon 199,9 Verbr. Ozon 188,7 Ozonzahl 0,924

Aceton bei — 20°:

11. 0,821 g Substanz in 25 ccm Lösungsmittel.
Theoret. Menge Ozon 200,0 Verbr. Ozon 195,7 Ozonzahl 0,978

Essigester bei — 20°:

12. 0,831 g Substanz in 25 ccm Lösungsmittel.
Theoret. Menge Ozon 202,6 Verbr. Ozon 200,6 Ozonzahl 0,99

Eisessig bei + 9°:

13. 0,8171 g Substanz in 25 ccm Lösungsmittel.
Theoret. Menge Ozon 199,3 Verbr. Ozon 201,6 Ozonzahl 1,011

Die Ozonzahl ist in Chloräthyl fast annähernd so groß wie in Tetrachlorkohlenstoff. In den übrigen untersuchten Lösungsmitteln erreicht sie nicht mehr diesen niedrigen Wert. Essigester und Eisessig waren nach der Ozonisation klar; unter diesen Bedingungen entsteht also niedermolekulares Ozonid.

c) Einfluß der Ozonkonzentration.

Durch Ozonisation mit niedrigprozentigem Ozon in Hexanlösung wurde keine wesentliche Änderung der Ozonzahl beobachtet.

2,1%iges Ozon.

14. 0,4324 g Substanz in 10 ccm Hexan ± 0°.
Theoret. Menge Ozon 105,4 Verbr. Ozon 76,7 Ozonzahl 0,72
15. 0,4343 g Substanz in 10 ccm Hexan — 4°.
Theoret. Menge Ozon 105,9 Verbr. Ozon 78,5 Ozonzahl 0,741

Es waren außer der Bestimmung des Reinheitsgrades eine Reihe von Kontrollversuchen notwendig. Das bei der Ozonisation entstehende polymere Ozonid könnte z. B. Cyclohexen einschließen, sodaß dies der Einwirkung des Ozons entzogen wäre. Zur Untersuchung dieses Falles wurde das Ozonid des Versuchs 5 durch Absaugen von seinem Lösungsmittel getrennt und mit viel Petrol-

äther gewaschen. An festem, trockenem Produkt konnten 85 % isoliert werden. Das Ozonid wurde durch längeres Kochen am Rückflußkühler mit Eisessig zersetzt. Die Lösung, die keine Hydroperoxydreaktion mehr zeigte, machte bei längerem Stehen aus Jodkalilösung kein Jod frei. Zur Gesamtmenge wurden 10 ccm 10%ige Jodkalilösung und etwas Stärkelösung gegeben. Auf Zusatz von 1 Tropfen Bromtetrachlorkohlenstoff färbte sich die Lösung sofort blau. Cyclohexen war also von dem Ozonid nicht eingeschlossen.

Der bei der Ozonisation verwendete Tetrachlorkohlenstoff sowie der zum Waschen benützte Petroläther wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das bei 82° siedende Cyclohexen müßte sich in den letzten Anteilen der Lösungsmittel anreichern und mit diesen übergehen. Keine der aufgefangenen Fraktionen entfärbte Brom. (Die Petrolätherfraktion nicht schneller als reiner Petroläther).

Bei einem weiteren Kontrollversuch sollte die Autoxydation von Cyclohexen in Lösung unter den Ozonisationsbedingungen geprüft werden. Durch 25 ccm einer 0,8 molaren Lösung von Cyclohexen in Tetrachlorkohlenstoff wurden bei — 20° 15 Liter Sauerstoff geleitet, das war etwa die doppelte Menge Sauerstoff, als bei der Ozonisation eingeleitet wurde. Am Bromverbrauch konnte die Menge des nach der Autoxydation noch vorhandenen Cyclohexens gemessen werden. Die Ergebnisse waren dabei:

1. 0,983 g Cyclohexen in 25 ccm CCl_4 — 20°.
   Nach der Autoxydation verbrauchte die Lösung: 249,4 ccm n/10 Bromlösung, die Theorie verlangt 239,7 ccm; gef. 104 %.
2. 1,602 g Cyclohexen in 25 ccm CCl_4 — 20°.
   Nach der Autoxydation verbrauchte die Lösung: 396,6 ccm n/10 Bromlösung, die Theorie verlangt 390,7 ccm; gef. 101,5 %.

In einem dritten Versuch wurde geprüft, ob unter den Ozonisationsbedingungen eine nennenswerte Menge Cyclohexen sich verflüchtigt und so die gefundenen niedren Ozonzahlen vortäuscht. Zur Untersuchung dieser Frage wurde das Ozonsauerstoffgemisch durch 3 aneinandergeschmolzene Waschflaschen strömen lassen. In der ersten fand sich, wie bei allen Versuchen, 25 ccm einer 0,8 mol. Cyclohexenlösung in Tetrachlorkohlenstoff. Sie tauchte in ein Bad von — 25°. In der zweiten Waschflasche befand sich bei der gleichen Temperatur 30 ccm einer etwa n/30 Bromtetrachlorkohlenstofflösung. In der dritten Waschflasche war eine angesäuerte Jodkalilösung. Im Falle, daß sich Cyclohexen aus der ersten Flasche verflüchtigt, müßte in der zweiten Brom verbraucht werden, und bei größeren Mengen sogar die Lösung entfärben. Flüchtiges Brom würde in der dritten Flasche Jod in Freiheit setzen. Es wurden 60 % der theoretischen Ozonmenge eingeleitet. Nach Beendigung des Versuches war die Bromlösung nicht entfärbt, in der letzten Flasche waren Spuren von Jod ausgeschieden. Der Inhalt der zweiten und

dritten Flasche wurde vereinigt, nach starkem Umschütteln das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Es wurden verbraucht 9,1 ccm n/10 Thiosulfat. Der Kontrollversuch verbrauchte 9,15 ccm n/10 Thiosulfat. Cyclohexen ist also unter den Versuchsbedingungen nicht flüchtig.

2. Ozonisation der Ölsäure.

Zu allen Versuchen wurde reinste Ölsäure p. a. von E. Merck verwendet.

Refraktion: $n_D^{23^0}$ = gef. 1,4612 Lit. (ber.) 1,4622.

Bei Ölsäure ist ein genauer Endpunkt der Ozonisation nicht festzustellen. Bei kurzer Überozonisation findet Veränderung des Ozonids statt. Eine Ozonzahlbestimmung gelingt hier nicht.

3. Ozonisation von Cyclopenten.

Bestimmung des Reinheitsgrades:

Refraktion: $n_D^{23,5^0}$ = gef. 1,4183 Lit. 1,4174.

Ozonzahl:

16. 1,366 g Substanz in 30 ccm CCl_4 — 30°.
Theoret. Menge Ozon 401,75 Verbr. Ozon 382,05 Ozonzahl 0,951

Unter diesen Bedingungen entsteht flüssiges Ozonid. Die Lösung ist nach der Ozonisation schwach getrübt. Polymeres Ozonid entsteht dagegen in Chloräthyl bei — 70°. Die Ozonzahl fällt dabei auf 0,9.

17. 1,3632 g Substanz in 30 ccm Äthylchlorid bei — 70°.
Theoret. Menge Ozon 400,9 Verbr. Ozon 363,75 Ozonzahl 0,907

18. 1,3945 g Substanz in 30 ccm Äthylchlorid bei — 75°.
Theoret. Menge Ozon 406,55 Verbr. Ozon 467,15 Ozonzahl 0,895

Auch hier führten wir die Seite 41 ff. beschriebenen Kontrollversuche über die Flüchtigkeit von Cyclopenten unter den Versuchsbedingungen von Nr. 17 und 18 durch. Die zweite Waschflasche enthielt 30 ccm Bromlösung, entsprechend 16,9 ccm n/10 Thiosulfat. Nach Einleiten von 60 % der theoretischen Ozonmenge wurden noch 16,25 ccm n/10 Thiosulfat zum Zurücktitrieren verbraucht, sodaß sich also eine kleine Spur von Cyclopenten verflüchtigt hatte. 0,65 ccm n/10 Bromlösung entsprechen 0,00224 g Cyclopenten = 0,2 %.

4. Ozonisation von Terpentinöl.

Bestimmung des Reinheitsgrades:

Refraktion: $n_D^{23,5^0}$ = gef. 1,4672 Lit. 1,4653.

Ozonzahl:

19. 2,7654 g Substanz in 30 ccm CCl_4 — 30°.
Theoret. Menge Ozon 406,3 Verbr. Ozon 303,35 Ozonzahl 0,747

20. 2,7005 g Substanz in 30 ccm CCl_4 —25°.
Theoret. Menge Ozon 396,6 Verbr. Ozon 398,3 Ozonzahl 1,004
21. 2,7442 g Substanz in 30 ccm CCl_4 —25°.
Theoret. Menge Ozon 403,0 Verbr. Ozon 408,65 Ozonzahl 1,014

Bei Versuch 19 ist polymeres festes Ozonid entstanden, bei 20 und 21 war öliges, in Tetrachlorkohlenstoff schwer lösliches Ozonid ausgefallen.

5. Ozonisation von einigen anderen Olefinen.

Crotonsäure:

Schmelzpunkt des Präparates: 70—71°.
22. 0,8818 g Substanz in 25 ccm CCl_4 +5°.
Theoret. Menge Ozon 205,1 Verbr. Ozon 209,3 Ozonzahl 1,02

Carvenon:

Reinheitsgradbestimmung:

Refraktion: $n_D^{19,5°}$ = gef. 1,4833 Lit. 1,4826.

1,4833.

In der 0,8 molaren Lösung wird Ozon schon von Anfang an nicht quantitativ verbraucht. Zur Brombeständigkeit der Lösung ist stundenlanges Einleiten erforderlich. Die Ozonzahl kann hier nicht bestimmt werden.

Camphen:

Schmelzpunkt der Substanz: 51—52°.
23. 0,294 g Substanz in 25 CCl_4 —20°.
Theoret. Menge Ozon 432,0 Verbr. Ozon 429,25 Ozonzahl 0,994

Geraniol:

Reinheitsgradbestimmung:

Refraktion: $n_D^{17°}$ = gef. 1,4777 Lit. 1,4779.
24. 1,5469 g Substanz in 25 ccm CCl_4 —20°.
Theoret. Menge Ozon 401,3 Verbr. Ozon 396,1 Ozonzahl 0,987

Dipenten:

Reinheitsgradbestimmung:

Refraktion: $n_D^{12°}$ = gef. 1,4764 Lit. 1,4779.

Ozonzahl:
25. 1,3702 g Substanz in 25 ccm CCl_4 —20°.
Theoret. Menge Ozon 403,0 Verbr. Ozon 380,0 Ozonzahl 0,934
Bei Dipenten war in CCl_4 unlösliches polymeres Ozonid entstanden.

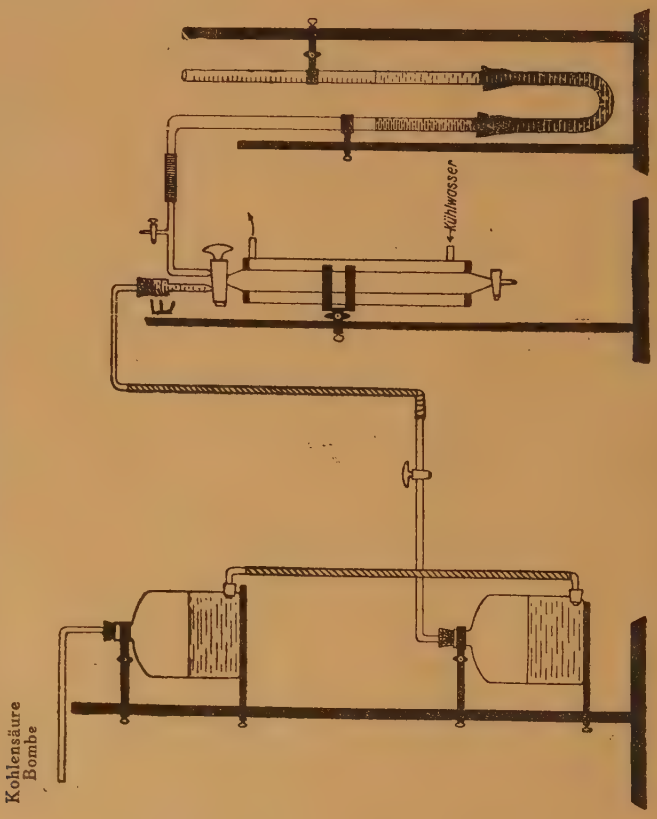
6. Gasvolumetrische Bestimmungen.

Die Seite 35 beschriebene Apparatur wurde im wesentlichen auch bei diesen Versuchen beibehalten. Da nach den Resultaten der Durchleiteversuche der zu erwartende Sauerstoffmehrverbrauch im besten Falle nur 20 % des reagierenden Ozons beträgt, so mußten einige Verbesserungen angebracht werden, sodaß die gefundenen Resultate eine Genauigkeit von mindestens 2 % gewährleisten. An

der Bunte-Bürette war das Einfüllrohr E nach unten verjüngt und in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt worden. Das zum Einpressen verwendete Gas wurde durch zwei mit Wasser gefüllte Ablaufflaschen reguliert, sodaß eine sehr genaue Menge des zu analysierenden Substrates eingefüllt werden konnte. Die Bürette selbst war mit einem Kühlmantel, durch den dauernd Wasser von konstanter Temperatur strömte, umgeben. Alle übrigen Einzelheiten gehen aus der folgenden Figur hervor.

Es wurde bei sämtlichen Versuchen etwa $^1/_{1000}$ Mol Substanz zur Reaktion gebracht. Es sind dies 4 ccm einer 0,25 molaren Lösung. Die ermittelte Volumenabnahme stimmt bei Ölsäure ziemlich genau mit der vorhandenen Ozonmenge überein. Bei Cyclohexen, Terpentinöl und Cyclopenten ist sie kleiner als der ermittelte Ozongehalt.

Bei Cyclohexen wurde ein Versuch mit der Substanz im Unterschuß von Ozon ausgeführt. Hierbei wurde die theoretische Volumenabnahme beobachtet. Die Versuche sind in gekürzter Form wiedergegeben [1]).



Schematische Darstellung der Apparatur für gasvolumetrische Bestimmungen.

Cyclohexen.

0,1 g Cyclohexen in 4 ccm CCl_4 19° 743 mm.

1.	Ozon 6,1	Volumenabnahme	5,65	(— 7,5 %)
	Dass. 18,5° 742 mm.			
2.	6,6		6,2	(— 6 %)
	Dass. 19,5° 740 mm.			
3.	5,95		7,2	(+20 %)
	Dass. 17° 747 mm.			
4.	5,5		5,0	(— 9 %)

Cyclohexen im Unterschuß.

0,02 g Cyclohexen in 4 ccm CCl_4 20° 741 mm.

5. Ozon 6,75 Volumenabnahme 5,6

Für 0,02 g Cyclohexen berechnete Volumenabnahme 5,45 ccm.

Ölsäure.

0,3 g Ölsäure in 4 ccm CCl_4 18° 739 mm.

6.	Ozon 6,1	Volumenabnahme	5,9	(— 3,3 %)
7.	6,7		6,8	(+1,5 %)

Cyclopenten.

0,06 g Cyclopenten in 4 ccm CCl_4 19° 743 mm.

8. Ozon 6,1 Volumenabnahme 5,15 (— 15 %)

Terpentinöl.

0,36 g Terpentinöl in 4 ccm CCl_4 21° 741 mm.

9.	Ozon 6,45	Volumenabnahme	4,7	(— 27 %)
	Dass. 16° 750 mm.			
10.	7,4		6,8	(— 8 %)
	Dass. 17° 750 mm.			
11.	7,15		6,7	(— 5 %)

B. Darstellung und Analyse der Ozonide.

Die Ozonide wurden im wesentlichen nach Vorschrift von Harries dargestellt. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wurde nach der Methode von Simonis und Thies (Lit. 18) — Verbrennung auf nassem Wege mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure — ausgeführt.

1. Darstellung des polymeren Cyclohexenozonids:

5 g Cyclohexen, in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Nach dem Absaugen wird das Ozonid mit Methanol und Äther gewaschen. Das Produkt wird am Tonteller an der Luft und dann 24 Stunden im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 6,8 g = 85 %.

Analyse:

0,0873 g Sbst. 0,1814 g CO_2 gef. % C = 56,67
0,1046 g „ 0,2178 g „ gef. % C = 56,79
berechnet für $C_6H_{10}O_3$ % C = 55,38.

Der Schmelzpunkt der Substanz beträgt 76—81°.

Aus dem abgesaugten Lösungsmittel der Ozonisation und dem zur Reinigung verwendeten Methanol und Äther konnte mit niedrigsiedendem Petroläther noch eine kleine Menge polymeres Ozonid gefällt werden, das noch kohlenstoffreicher als das oben analysierte Ozonid war.

0,0507 g Sbst. 0,1122 g CO_2 gef. % C = 60,35

Der Schmelzpunkt dieser Substanz beträgt 68—69°.

2. Darstellung des Ölsäureozonids:

10 g Ölsäure werden in 30 ccm Chloräthyl bei — 30° bis gerade zur Brombeständigkeit mit Ozon behandelt. Je nach Gehalt und Geschwindigkeit des Ozonstromes sind dazu 4—5 Stunden erforderlich. Das Lösungsmittel wird bei + 20° zunächst unter Atmosphärendruck zum Schluß im Vakuum verdampft. Wenn das anfangs starke Schäumen aufhört, wird das Ozonid noch zur Entfernung der letzten Teile Lösungsmittel eine Stunde am Hochvakuum angeschlossen. Ausbeute 11,1 g = 95 % der Theorie.

Analyse:

0,2257 g Sbst. 0,5394 g CO_2 gef. % C = 65,13

berechnet für $C_{18}H_{34}O_5$ % C = 65,45.

Dieselbe Substanz 2 Tage später

0,2328 g Sbst. 0,5392 g CO_2 gef. % C = 63,17.

3. Darstellung des flüssigen Cyclopentenozonids:

3 g Cyclopenten werden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff bei — 20° bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei + 10° im Vakuum und Trocknen hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit.

4. Darstellung des flüssigen Terpentinölozonids:

3 g Terpentinöl wurden in 30 ccm Chloräthyl bei — 35° bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bei + 10° im Vakuum und Trocknen hinterbleibt eine sirupartige Flüssigkeit.

5. Darstellung des Geraniolozonids:

3 g Geraniol in 20 ccm Chloräthyl gelöst wird mit 6%igem Ozon bei — 40° bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Hierzu sind 6—7 Stunden erforderlich. Nach Aufnahme der Menge Ozon für eine Doppelbindung reagiert Ozon wesentlich langsamer mit der zweiten Doppelbindung, was an dem nur noch teilweisen Verbrauch des eingeleiteten Ozons erkennbar ist. Eine Überozonisation läßt sich nicht vermeiden. Nach Beendigung der Ozonisation wird das Lösungsmittel bei + 10° im Vakuum verdampft und die Substanz noch 1—2 Stunden getrocknet. Das Ozonid hinterbleibt als sirupartige Flüssigkeit.

C. Bestimmung der Sauerstoffzahl.

Ozonide machen aus angesäuerter Jodkalilösung nach und nach Jod frei. Die Reaktion verläuft in der Hauptsache nach Gleichung XIV. Als Bestimmungszahl wurde die Sauerstoffzahl gewählt. Sie ist 1, wenn von einem Mol. Ozonid 2 Grammatome Jod abgeschieden werden (= 100 %).

Etwa 0,2 g Substanz wurden im Schiffchen genau eingewogen und in einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt mit einer Lösung von 3 g Kaliumjodid in 3 ccm Wasser und mit 30 ccm Eisessig versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden im Wasserbade bei 50° reagieren lassen. Gleichzeitig wurde ein Kontrollversuch ohne Ozonid angesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde nach dem Verdünnen mit Wasser auf 400 ccm mit n/10 Thiosulfat bis zur Entfärbung titriert. Die Kontrollversuche schwanken je nach Belichtung und betragen bis zu 20 % der Versuchsergebnisse. Bei den folgenden Resultaten sind sie in Abzug gebracht.

1. Cyclohexenozonid.

Die bei Cyclohexen gefundenen Sauerstoffzahlen zeigen starke Schwankungen. Im Durchschnitt betragen sie 0,5. Die höchste erreichte Sauerstoffzahl beträgt 0,785 (Versuch 6 bei einer Versuchsdauer von 7½ Stunden).

1.	0,1655 g Substanz	Verbr. ccm n/10 Thiosulfat	15,2	Sauerstoffzahl	0,6
2.	0,1655		12,3		0,482
3.	0,1655		16,05		0,626
4.	0,1438		8,9		0,402
	(Versuchsdauer 90 Minuten.)				
5.	0,216		15,6		0,469
	(Versuchsdauer 5 Stunden.)				
6.	0,178		21,5		0,785
	(Versuchsdauer 7½ Stunden.)				

2. Ölsäureozonid.

Die Sauerstoffzahl beträgt bei Ölsäureozonid im Durchschnitt 0,9. Sie wurde jedesmal mit frisch ozonisierter Ölsäure sofort nach dem Trocknen angesetzt. Beim längeren Stehen des Ozonids unter Feuchtigkeitsausschuß in einer N_2-Atmosphäre nimmt die Sauerstoffzahl rasch ab. (Siehe Seite 50 Ozonidumlagerungen.) Beim Stehen an der Luft nimmt die Sauerstoffzahl zunächst zu und erreicht Werte, die größer als 1 sind. Nach einigen Tagen nimmt sie aber dann ebenfalls ab. Dies erläutern die Versuche 10 und 11.

7.	0,2992 g Substanz	Verbr. ccm n/10 Thiosulfat	17,2	Sauerstoffzahl	0,944
8.	0,4026		21,55		0,883
9.	0,2424		13,3		0,905
10.	0,2875		15,8		0,907

Die Versuche 7—10 sind jeweils eine Stunde nach Beendigung der Ozonisation angesetzt.

11. 0,2646 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 16,5 Sauerstoffzahl 1,029
Substanz wie 7 angesetzt 3 Stunden nach Beendigung der Ozonisation.
12. 0,5472 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 31,9 Sauerstoffzahl 0,961
Substanz wie 8, 6 Stunden später angesetzt. Versuchsdauer $2^1/_2$ Std.
13. 0,504 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 31,15 Sauerstoffzahl 1,02
24 Stunden nach Versuch 8 angesetzt, Versuchsdauer $5^1/_2$ Stunden.
14. 0,4605 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 20,8 Sauerstoffzahl 0,745
48 Stunden nach Versuch 8 angesetzt, Versuchsdauer 8 Stunden.

3. Einige andere Ozonide.

Flüssiges Cyclopentenozonid:

15. 0,5041 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 61,0 Sauerstoffzahl 0,702

Flüssiges Terpentinölozonid:

16. 0,2885 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 20,1 Sauerstoffzahl 0,641

Crotonsäureozonid:

17. 0,08286 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 2,55 Sauerstoffzahl 0,13

Camphenozonid:

18. 0,1077 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 4,4 Sauerstoffzahl 0,235

D. Bestimmung der Wasserstoffzahl.

Ozonide lassen sich katalytisch hydrieren. Dabei werden von 1 Mol Ozonid 1 Mol Wasserstoff verbraucht, wobei sie in Aldehyde übergehen. Wasserstoffzahl = 1 heißt: 1 Mol Ozonid hat 22,4 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm (= 100 %) aufgenommen. Etwa $^1/_{1000}$ Mol Ozonid wurde genau abgewogen und in eine Schüttelbirne von 15 ccm Inhalt gebracht. Als Lösungsmittel wurden 10 ccm Methanol verwendet; als Katalysator wurden 200 mg Palladium-Trägerkatalysator (1 g Palladium auf 30 g Bariumsulfat) genau eingewogen. Als Gasmesser diente ein bürettenartiges Rohr, das in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt war. Lösungsmittel und Katalysator verbrauchten 2 ccm Wasserstoff, was bei den angeführten Resultaten in Abzug gebracht ist. Die Wasserstoffaufnahme setzt sofort mit dem Schütteln ein und ist in wenigen Minuten beendet. Die Wasserstoffzahl wurde sofort nach Beendigung der Ozonisation gleichzeitig mit der Sauerstoffzahl bestimmt.

1. Cyclohexenozonid:

Die Wasserstoffzahl erreicht bei dem polymeren Cyclohexenozonid nur den niederen Wert von 0,4. Die Versuchsdauer betrug 2 Stunden. Wasserstoff wurde nach dieser Zeit nicht mehr aufgenommen.

0,1629 g Sbst. in 10 ccm Methanol + 20,5°.
1. Theor. H_2-Aufnahme 30,2 Gefundene H_2-Aufnahme 12,55 H_2-Zahl 0,383
0,0593 g Sbst. in 10 ccm Methanol + 18° 756 mm.
2. Theor. H_2-Aufnahme 10,9 Gefundene H_2-Aufnahme 3,2 H_2-Zahl 0,297
0,1208 g Sbst. in 10 ccm Eisessig + 18° 756 mm.

3. Theor. H_2-Aufnahme 22,35 Gefundene H_2-Aufnahme 10,1 H_2-Zahl 0,452
5,0 g Sbst. in 30 ccm Eisessig + 20° 760 mm.
4. Theor. H_2-Aufnahme 915,0 Gefundene H_2-Aufnahme 90,0 H_2-Zahl 0,098
Versuchsdauer 5 Stunden, 1 g Katalysator.
Nach allen Bestimmungen ist noch Peroxydreaktion vorhanden.

2. Ölsäureozonid:

Die Wasserstoffzahl zeigt bei Ölsäureozonid gute Übereinstimmung mit den Sauerstoffzahlen. Ihr Wert beträgt im Durchschnitt 0,9. Da Ölsäureozonid in Methanol leicht löslich ist, wurde eine genaue Menge Ölsäure in das Ozonisationsgefäß eingewogen. In 0,8 molarer Lösung in Chloräthyl wurde zunächst die theoretische Menge Ozon eingeleitet, dann vorsichtig noch ein kleiner Überschuß Ozon bis zur Brombeständigkeit. Das Ozonid wird mit Chloräthyl in ein Abdampfgefäß gespült, das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand in Methanol aufgenommen, und in einem Meßkolben auf 50 ccm verdünnt. Mit je 10 ccm Lösung = 1/5 Einwage wurden Hydrierungen ausgeführt.

0,4045 g Substanz in 10 ccm Methanol 20° 753 mm.
5. Theor. H_2-Aufnahme 34,8 Gefundene H_2-Aufnahme 30,6 H_2-Zahl 0,879
0,4045 g Substanz in 10 ccm Methanol 21° 753 mm.
6. Theor. H_2-Aufnahme 34,8 Gefundene H_2-Aufnahme 29,8 H_2-Zahl 0,856
0,3610 g Substanz in 10 ccm Methanol 22°.
7. Theor. H_2-Aufnahme 26,4 Gefundene H_2-Aufnahme 24,3 H_2-Zahl 0,939

Bei folgenden Versuchen 8 und 9 war Ölsäure etwas überozonisiert. Die Wasserstoffzahl wird dabei größer.

0.3328 g Substanz in 10 ccm Methanol 21°.
8. Theor. H_2-Aufnahme 24,3 Gefundene H_2-Aufnahme 24,6 H_2-Zahl 1,012
0,3458 g Substanz in 10 ccm Methanol 21°.
9. Theor. H_2-Aufnahme 25,3 Gefundene H_2-Aufnahme 25,8 H_2-Zahl 1,02
In Benzol und Essigester ist die Wasserstoffzahl kleiner.
0,3377 g Substanz in 10 ccm Benzol 21°.
10. Theor. H_2-Aufnahme 24,7 Gefundene H_2-Aufnahme 20,1 H_2-Zahl 0,814
0,3188 g Substanz in 10 ccm Essigester 20°.
11. Theor. H_2-Aufnahme 23,25 Gefundene H_2-Aufnahme 16,3 H_2-Zahl 0,701

3. Einige andere Ozonide:

Flüssiges Cyclopentenozonid:

0,1192 g Substanz in 10 ccm Methanol 27° 760 mm.
12. Theor. H_2-Aufnahme 25,5 Gefundene H_2-Aufnahme 23,0 H_2-Zahl 0,90
0,117 g Substanz in 10 ccm Methanol 23°.
13. Theor. H_2-Aufnahme 23,4 Gefundene H_2-Aufnahme 22,6 H_2-Zahl 0,966

In Aceton ist die Wasserstoffzahl bei langsamer Aufnahme wesentlich kleiner.

0,1392 g Substanz in 10 ccm Aceton 24° 760 mm.
14. Theor. H_2-Aufnahme 29,45 Gefundene H_2-Aufnahme 11,8 H_2-Zahl 0,4

Flüssiges Terpentinölozonid:

0,3487 g Substanz in 10 ccm Methanol + 20,5°.
15. Theor. H_2-Aufnahme 42,45 Gefundene H_2-Aufnahme 25,5 H_2-Zahl 0,558

Geraniolozonid:

0,176 g Substanz in 10 ccm Methanol + 20° 760 mm.

16. Theor. H_2-Aufnahme 33,9 Gefundene H_2-Aufnahme 26,5 H_2-Zahl 0,782

4,6 g Substanz in 20 ccm Methanol + 21° 757 mm.

17. Theor. H_2-Aufnahme 890,0 Gefundene H_2-Aufnahme 621,0 H_2-Zahl 0,698

1 g Katalysator, Versuchsdauer 24 Stunden.

Crotonsäureozonid:

0,08262 g Substanz in 10 ccm Methanol + 24° 748 mm.

18. Theor. H_2-Aufnahme 24,1 Gefundene H_2-Aufnahme 16,8 H_2-Zahl 0,697

Camphenozonid:

0,1077 g Substanz in 10 ccm Methanol + 22° 746 mm.

19. Theor. H_2-Aufnahme 23,0 Gefundene H_2-Aufnahme 4,6 H_2-Zahl 0,199

E. Umlagerung von Ozoniden.

1. Veränderung von Ölsäureozonid

a) beim Aufbewahren im Vacuum.

Ölsäureozonid wurde im Exsiccator unter Stickstoff und unter Feuchtigkeitsausschluß stehen lassen. Von Zeit zu Zeit wurde eine Sauerstoffzahlbestimmung vorgenommen. Die Sauerstoffzahl wird dabei kleiner, und zwar fällt sie anfangs sehr rasch, nach 3 Tagen nimmt sie nurmehr sehr langsam ab, 39 Tage nach der Ozonisation war kein aktiver Sauerstoff mehr nachzuweisen.

Sauerstoffzahlbestimmungen:

60 Minuten nach Beendigung der Ozonisation.

1. 0,2424 g Substanz Verbr. ccm n/10 Thiosulfat 13,3 Sauerstoffzahl 0,905

4 Stunden 40 Minuten nach der Ozonisation.

2. 0,2786 12,9 0,764

22 Stunden 20 Minuten nach der Ozonisation.

3. 0,1999 8,3 0,685

2 Tage nach der Ozonisation.

4. 0,2906 11,4 0,536

4 Tage nach der Ozonisation.

5. 0,2731 7,55 0,456

7 Tage nach der Ozonisation.

6. 0,2251 6,6 0,484

12 Tage nach der Ozonisation.

7. 0,260 6,25 0,397

8. 39 Tage nach der Ozonisation keine Jodausscheidung.

b) beim Aufbewahren im Einschmelzgefäß.

10 g Ölsäure wurden bei — 35° in 30 ccm Chloräthyl bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Die Zusammensetzung des Ozonids wurde durch die Wasserstoffzahl und Sauerstoffzahl gekennzeichnet.

1. Wasserstoffzahl 0,939.
   (22°, 0,31 g, Theorie 26,4, gef. 24,8 ccm).
2. Sauerstoffzahl 0,907.
   (0,2875 g Substanz, 15,8 ccm n/10 Thiosulfat)

Das Ozonid wurde unter Stickstoff eingeschmolzen und 90 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Beim Öffnen entweicht Gas, das unter Druck eingeschmolzen war. Die zurückbleibende ölige Flüssigkeit entwickelt ebenfalls noch Gas. Wasserstoff- und Sauerstoffzahl haben sich geändert.

1. Wasserstoffzahl 0,401.
   (26°, 747 mm, 0,372 g, Theorie 28,1, gef. 11,3).
2. Sauerstoffzahl 0,678.
   (0,4553 g Substanz, 14,2 ccm n/10 Thiosulfat.)

Es war teilweise Umlagerung eingetreten.

3. Titration der COOH-Gruppen.

0,311 g Substanz wurden in 30 ccm gegen Natronlauge neutralem Methanol gelöst und mit n/10 Lauge titriert (Phenolphthalein als Indikator). Verbraucht wurden 13,6 ccm n/10 Lauge. Ein Äquivalent Säure war ursprünglich vorhanden, 4,2 ccm Carboxylgruppen sind neu gebildet, das ist 44,5 %. Es herrscht Übereinstimmung mit dem Mittelwert aus Sauerstoff- und Wasserstoffzahl. Demnach sind etwa 44 % Ozonid zerfallen.

Die Substanz zeigt mit Fuchsinschwefliger Säure positive Aldehydreaktion.

4. Aldehydbestimmung nach A. Marschall (Lit. 44).

0,125 g Substanz, mit Hydroxylaminlösung in Methanol behandelt, verbrauchen 1,8 ccm n/10 Hydroxylaminlösung. Das entspricht 47,5 % Aldehyd. (Eine CHO-Gruppe für Molekulargewicht 330.) Zusammensetzung des Produktes auf Grund der 4 Titrationen

54 % unverändertes Ozonid
46 % Aldehydsäuregemisch.

Beim Erwärmen zersetzt sich das Produkt unter Gasentwicklung. Sie beginnt bei 60° Badtemperatur, man steigert die Temperatur langsam, damit die Zersetzung nicht zu heftig wird und durch das starke Schäumen die Substanz in die Vorlage übergerissen wird. 10,4 g Einwage spalten dabei 97,5 ccm Gas ab, das analysiert wurde. Es wurde gefunden: 9,2 ccm Kohlendioxyd
83,6 ccm Kohlenoxyd.

Gleichzeitig destilliert zwischen 90 und 120° Ameisensäure ab, entsprechend 17,7 ccm n/10 Lauge. Sie wurde durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung erkannt.

Der Rückstand wurde destilliert. Es gehen über:

bei 121° 10 mm 1,6 g Nonylaldehyd
139—40° 10 mm 3,3 g Pelargonsäure
178—80° 10 mm 3,55 g Azelainsäuregemisch
Kolbenrückstand 1,1 g.

Titration des Azelainsäuregemisches:

0,1978 g Sbst. verbrauchen 15,1 ccm n/10 Lauge.
Theorie 21 ccm. Somit 53,3 % Azelainsäure, 46,7 % Azelainhalbaldehyd.

c) Versuch zur Untersuchung von Esterbildung bei Ölsäureozonidumlagerung.

10 g Ölsäure waren wie oben ozonisiert, und unter Stickstoff eingeschmolzen. Nach 80 Tagen wurde geöffnet und das Produkt zur vollständigen Zersetzung im Ölbade auf 80° unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 130° insgesamt 4 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Substanz vollkommen zersetzt. Aktiver Sauerstoff ist nicht mehr vorhanden.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Gemisches wurden folgende Titrationen ausgeführt:

1. Sauerstoffzahl: 0,012.
(0,5304 g Sbstz., 0,4 ccm n/10 Thiosulfat).
2. Carbonylgruppenbestimmung: 47,4 % Aldehyd
(0,2852 g Substz., 4,1 ccm n/10 Hydroxylaminlösung)
3. Titration der freien Carboxylgruppen: 117,4 %
(0,4362 g Sbstz., 28,7 ccm n/10 Lauge, 1 Aeq. = 13,2 ccm).
4. Laugeverbrauch beim Kochen der Substanz mit einem Überschuß von n/10 Lauge: 145,9 %
(0,5594 g Sbstz., werden 1/2 Stunde mit 50 ccm n/10 Lauge am Wasserbade im Stickstoffstrom erhitzt. Der Überschuß der unverbrauchten Lauge wird mit n/10 Salzsäure zurücktitriert. Verbrauch 41,8 ccm, 1 Aeq. 17 ccm) entsprechend 28,5 % Ester:

Die Zusammensetzung des Gemisches ist folgende:
Aus dem Ozonid werden 200 % Gruppen neu gebildet. Diese verteilen sich auf:

Säure	117,4
Aldehyd	47,4
Estersäure	28,5
Esteralkohol	28,5
	221,8 %.

Fehlerquellen: Laugeverbrauch der Aldehyde bezw. Aldehydsäuren im N_2-Strom. Die Substanz ist uneinheitlich, teilweise fest und zum Teil ölig, es lassen sich keine konstanten Gemische einwiegen.

5. Das Gemisch verbraucht Wasserstoff beim Schütteln in methylalkoholischer Lösung mit Palladiumkatalysator.
Wasserstoffzahl: 0,4890.
(0,1284 g Substanz, 4,6 ccm H_2 19° 753 mm.)

Allen Bestimmungen ist das Molekulargewicht 330 zugrundegelegt.

12 g Ölsäureozonid wurden im Ölbad bei 40° unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 80° zersetzt. Der Rückstand wird in einem Laugeüberschuß gelöst und unter Einleitung von Sauerstoff 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Die erkaltete Lösung wird ausgeäthert und der Äther mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleiben etwa 1 g Rückstand. Bei der Destillation gehen 0,2 g nach einem ebenso gro-

ßen Vorlauf bei 14 mm 163—165° (konstant) über. Im Kolben bleibt ein Rückstand von braunen Schmieren.

Das Öl ist keine Säure: In Methanol gelöst, färbt ein Tropfen n/10 Lauge einen Tropfen des Öles nach Phenolphthaleinzusatz sofort rot. Die Angeli-Rimini'sche Reaktion ist negativ. Bromeisessig wird von dem Produkt nicht entfärbt. Durch Kaliumpermanganat wird es leicht oxydiert mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung behandelt, hinterbleibt ein Öl, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrt.

2. Veränderung von Cyclohexenozonid.

a) Beim Aufbewahren an der Luft.

Polymeres festes Ozonid verändert sich beim Aufbewahren unter gewöhnlichem Druck im verschlossenen Gefäß ohne besonderen Abschluß von Feuchtigkeit und Luft nur sehr wenig. Erst nach 6 Monaten ist eine deutliche Veränderung wahrzunehmen. Das voluminöse Ozonid ist körniger geworden. Während es vorher in allen Lösungsmitteln unlöslich war, wird es von Eisessig schon in der Kälte größtenteils gelöst, von Methanol bei Siedetemperatur. In heißem Wasser ist es teilweise löslich. Aus Methanol fällt es beim Abkühlen wieder amorph und schmierig aus und hat, im Vakuum längere Zeit getrocknet, den unscharfen Schmelzpunkt 76—78°. Es verbraucht Natronlauge und färbt fuchsinschweflige Säure rot. Es reagiert mit p-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazidacetat; in beiden Fällen entstehen Schmieren, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Titration:

Frisch ozonisiertes Produkt.

Wasserstoffzahl: 0,38.
Sauerstoffzahl: 0,5.
Säuretitration: keine vorhanden.

Nach drei Monaten:

Sauerstoffzahl: 0,192.
(0,1845 g Sbstz., 6,6 ccm n/10 Thiosulfat).
Säuretitration: 21,7 %.
(Ausführung der Säuretitration: 0,2432 g Substanz werden mit 30 ccm Wasser auf 60° erwärmt und sofort mit n/10 Lauge titriert. Verbrauch 4,1 ccm).

Nach 6 Monaten:

Wasserstoffzahl: 0,273.
(0,1 g Sbstz., 5,0 ccm H_2 17° 760 mm).
Sauerstoffzahl: 0,342.
(0,1977 g Sbstz., 10,4 ccm n/10 Thiosulfat).
Säuretitration: 68,0 %.
(0,4072 g Sbstz., 21,3 ccm n/10 Lauge).
Aldehydtitration: 47,8 %.
(0,0986 g Sbstz., 3,6 ccm n/10 Hydroxylaminlösung).

Zusammensetzung des Gemisches:

47,8 % Aldehydsäure
10,1 % Adipinsäure
42 % Ozonid.

b) Cyclohexenozonidumlagerung im Einschmelzgefäß.

2 g Cyclohexenozonid waren unter Stickstoff in einem Glas eingeschmolzen.

Sauerstoffzahl: 0,482.
(0,1655 g Sbstz., 12,3 ccm n/10 Thiosulfat).
Wasserstoffzahl: 0,297.
(0,0593 g Sbstz., 3,25 ccm H_2, 18°, 756 mm).

Nach 80 Tagen wurden folgende Resultate ermittelt:

Sauerstoffzahl: 0,48.
(0,1452 g Sbstz., 10,7 ccm n/10 Thiosulfat).
Wasserstoffzahl: 0,284.
(0,1282 g Sbstz., 6,85 ccm H_2, 21°, 750 mm).
Säurebestimmung: 12,6 %.
(0,1182 g Sbstz., 1,15 ccm n/10 NaOH).

Zusammensetzung des Gemisches:

6,3 % Adipinsäure
93,7 % Ozonid.

F. Veränderung normaler Ozonide durch Überozonisation.

Die Veränderung der Ozonide durch Überozonisation läßt sich an der Sauerstoffzahl und an der Wasserstoffzahl erkennen. Ein weiteres Merkmal ist die Säurebildung, die durch Überozonisation eintritt. Untersucht wurde die Erscheinung an Ölsäureozonid.

Etwa 1 g Ölsäure wurde in das Ozonisationsgefäß genau eingewogen und in 10 ccm Hexan ozonisiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Methanol aufgenommen und im Meßkolben auf 50 ccm Lösung gebracht. Mit je 10 ccm wurde eine Wasserstoffzahl- und eine Sauerstoffzahlbestimmung durchgeführt. Weitere 10 ccm wurden mit 50 ccm gegen NaOH beständigem Methanol verdünnt und mit n/10 Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein bis zum Umschlag titriert. Da durch Aufspaltung der Ozonidbrücke 2 Carboxylgruppen gebildet werden, ist die Säurezahl 2, wenn 1 Mol Ozonid in 2 Mol Persäure gespalten wird (= 100 %). Der Wert der ursprünglich schon vorhandenen Carboxylgruppe der Ölsäure ist bei den Resultaten in Abzug gebracht. Weitere 10 ccm der Ozonidlösung wurden im Stickstoffstrom mit einem Überschuß von n/10 Lauge auf dem siedenden Wasserbad ½ Stunde erhitzt. Durch Zurücktitrieren der Lauge mit n/10 Säure erhielt man die gesamte Säure, die sich durch Überozonisation und Zersetzung des Ölsäureozonids gebildet hat.

Die Versuche sind mit genau bis zur Brombeständigkeit ozonisierter und mit mehr oder weniger stark überozonisierter Ölsäure durchgeführt. Die ermittelten Resultate erläutert die Tabelle.

In der 1. Spalte ist die Dauer der Ozonisation angegeben, wobei 1 die theoretisch eingeleitete Ozonmenge bedeutet, 36 z. B., daß die 36fache Menge Ozon eingeleitet wurde, als zur Absättigung der Doppelbindung errechnet war. Es folgen die Bestimmungen der Wasserstoffzahl, Sauerstoffzahl, die Säuretitration in Methanol und die Laugespaltung. In der letzten Spalte ist das Verhältnis Ölsäureozonid zu 2 Persäuren als Mittel aus den 4 Bestimmungen errechnet.

	Ozonmenge	H_2-zahl	Sauerstoffzahl	Säurezahl	Laugespaltung	Verhältnis Ozonid	Persäure
1.	1	0,8	0,89	0	2,0	100 %	0 %
2.	1	0,85	0,93	0	1,94	100 %	0 %
3.	1	0,88	1,02	0	1,48	100 %	0 %
4.	9	1,21	1,33	0,45	1,57	74,5 %	25,5 %
5.	12	1,35	1,51	0,48	1,97	63,4 %	36,6 %
6.	14	1,31	1,30	0,73	2,25	67,5 %	32,5 %
7.	15	1,30	1,87	0,89	2,23	46,2 %	53,8 %
8.	36	1,43	1,98	1,34	2,58	30,7 %	69,9 %

Der Unterschied zwischen Ölsäureozonid und überozonisiertem Ölsäureozonid kommt auch in der Analyse der beiden Substanzen zum Ausdruck. Die Verbrennung wurde im Rohr ausgeführt. (In beiden Fällen wurden größere Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte erhalten, als für Ölsäureozonid errechnet werden. Da die Substanzen nach Verdampfen des Lösungsmittels nur kurz am Vakuum getrocknet waren, um irgendwelche Veränderungen zu vermeiden, ist es nicht ausgeschlossen, daß sie noch kleine Mengen Lösungsmittel enthielten.)

1. Ölsäureozonid gerade bis zur Brombeständigkeit ozonisiert.

   Sauerstoffzahl: 0,857.
   0,2073 g Sbstz., 0,5086 g CO_2, 0,2031 g H_2O.
   gef.: % C = 66,91, % H = 10,96.
   ber.: % C = 65,6, % H = 10,3 für $C_{18}H_{34}O_5$.

2. Ölsäureozonid mit der 10fach theoret. Ozonmenge überozonisiert:

   Sauerstoffzahl: 1,14.
   0,3318 g Sbstz., 0,7645 g CO_2, 0,3061 g H_2O.
   gef.: % C = 66,44, % H = 10,91.

G. Cyclohexenmoloxyd.

60 ccm Cyclohexen, das starke Jodausscheidung zeigte und bei der Destillation sich explosionsartig zersetzte, wurde mit 1 Ltr.

Petroläther (Siedepunkt bis 40°) versetzt. Die Lösung trübt sich sehr stark, nach einigen Stunden haben sich zwei Schichten gebildet. Die untere ölige Schicht ist Cyclohexenmoloxyd. Sie wird im Vakuum von den letzten Anteilen Lösungsmittel befreit. Aus dem Lösungsmittel läßt sich durch Abdampfen nochmals eine kleine Menge Cyclohexenmoloxyd gewinnen.

Analyse:

0,2134 g Sbstz., 0,4947 g CO_2, 0,1729 g H_2O.
Gef.: % C = 63,22 % H_2 = 9,07.
Ber.: % C = 63,16 % H_2 = 8,77 für $C_6H_{10}O_2$.

Sauerstoffzahl:

1.	0,3086 g Substanz	ccm n/10 Thiosulfat 34,65	Sauerstoffzahl	0,64
2.	0,2837	32,6		0,655
3.	0,3158	34,25		0,618

Die Sauerstoffzahl wurde in der gleichen Weise wie bei den Ozoniden bestimmt. Im Gegensatz zu den Ozoniden findet die Jodausscheidung bei Zimmertemperatur augenblicklich statt.

Wasserstoffzahl: 1,204.

0,2052 g Sbstz., Theorie: 43,7, gef. 53,6, + 23° 755 mm.
Die Wasserstoffzahl wurde wie bei den Ozoniden bestimmt.
Cyclohexenmoloxyd entfärbt Bromeisessig. Dabei wird von 1 Mol Peroxyd etwa 1 Grammatom Brom gelöst.

H. Oxydative Ozonidspaltungen.

1. Spaltung von Ölsäureozonid mit Chromsäure.

Ölsäureozonid wurde im Entstehungszustand von Chromsäure gespalten. Eine Lösung von 15 g Ölsäure in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einer Lösung von 7 g Chromsäure in 10 ccm Wasser überschichtet. Die Mischung wurde 4½ Stunden mit einem 6%igen Ozonstrom bei 0° ozonisiert, entsprechend einem kleinen Ozonüberschuß. Nach dem Einleiten war die Mischung homogen und schwarzgrün gefärbt. Sie wurde noch eine Stunde am Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen in Äther aufgenommen und mit viel gesättigter Bicarbonatlösung dem Äther die Azelainsäure entzogen. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert. Bei 12 mm und 120—150° gingen 6,2 g Pelargonsäure über, entsprechend 68 % der Theorie. Der Kolbenrückstand betrug 2,4 g.

Aus der Bicarbonatlösung wurden nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther 6,8 g rohe, trockene Azelainsäure gewonnen = 73,8 % der Theorie.

Azelainsäure, 2mal aus Wasser umkristallisiert, hatte den Schmelzpunkt 105—106°. Pelargonsäure wurde durch ihr Calciumsalz identifiziert, aus Methanol umkristallisiert hatte es den Schmelzpunkt 216°.

2. Spaltung von Ölsäureozonid mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

11,1 g Ölsäureozonid wurden mit 50 ccm 2 n-Natronlauge versetzt und eine Lösung von 3,5 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Unter Erwärmen wird Permanganat vollständig entfärbt. Bis auf dem siedenden Wasserbad (70° Temperatur des Reaktionsgemisches) 1/2 Stunde keine Entfärbung des Permanganats eintritt, sind noch 5 g $KMnO_4$ notwendig. Somit wurden 8,5 g Permanganat verbraucht oder 2,4 Atome O waren zur Oxydation erforderlich. Der abgeschiedene Braunstein wird nach dem Ansäuern mit 50%iger Schwefelsäure durch Ferrosulfat in Lösung gebracht. Es wird ausgeäthert und der Äther getrocknet und abgedampft. Rohausbeute 10,8 g.

Destillation: Es gehen über

0,45 g Nonylaldehyd	=	9,5 % d. Theorie
3,7 g Pelargonsäure	=	78,7 % „ „
4,8 g Azelainsäuregemisch	=	80 % „ „

Als Kolbenrückstand bleiben 1,4 g. Nutzausbeute = 81 %.

3. Spaltung von Ölsäureozonid mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

11 g Ölsäureozonid wurden mit 50 ccm 2 n-H_2SO_4 versetzt und eine gesättigte Lösung von 3,5 g Kaliumpermanganat zugefügt. In der Kälte wird Permanganat nicht entfärbt. Erst beim Kochen findet Reaktion statt. Nach 1/2stündigem Erwärmen ist alles Permanganat entfärbt. Geringe Mengen Braunstein, die entstanden sind, wurden mit Ferrosulfat in Lösung gebracht und das farblose Gemisch nach dem Erkalten ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterbleiben 8,1 g Rückstand.

Destillation:

Bei 12 mm	120—121°	0,8 g Nonylaldehyd	= 17 % d. Theorie
„ 12 mm	141°	3,2 g Pelargonsäure	= 60,4 % „ „
„ 1 mm	179—83°	2,8 g Azelainsäure	= 46,6 % „ „

Kolbenrückstand 1,1 g.

4. Spaltung von Ölsäureozonid mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali.

11,5 g Ölsäureozonid werden mit 100 ccm 3%iger Hydroperoxydlösung übergossen und mit einem Überschuß gesättigter Sodalösung versetzt. Man läßt unter häufigem Umschütteln die Reaktion etwa 1/2 Stunde bei Zimmertemperatur vor sich gehen, wobei anfangs Erwärmung des Gemisches beobachtet wird. Hierauf beendet man die Oxydation, indem man noch 1/2 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei heftiges Schäumen auftritt. Nach dem Abkühlen wird angesäuert und die Säure durch wiederholtes Ausäthern extra-

hiert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers wird destilliert. Es gehen über

bei 18 mm und 153° 4,0 g Pelargonsäure = 72 % der Theorie.

Der nur schwach gelbgefärbte Rückstand bestand aus 5,9 g Azelainsäure. Durch Umkristallisieren aus Wasser wurden 4,4 g Azelainsäure erhalten vom Schmelzpunkt 105—106°. Ausbeute an Azelainsäure = 82 % der Theorie.

5. Spaltung von Cyclohexenozonid mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkali.

10 g Cyclohexenozonid wurden mit 60 ccm 10%iger Hydroperoxydlösung und Lauge im Überschuß behandelt. Es tritt starke Sauerstoffentwicklung ein, ohne daß in der Kälte das Ozonid angegriffen wird. Die Mischung wurde stehen lassen; nach mehreren Tagen war die Lauge vollständig verbraucht. Es wurde in kleinen Mengen weitere Lauge zugefügt. Nach etwa 4 Wochen war das Ozonid vollkommen hydrolysiert. Die Mischung war bräunlich gefärbt, trüb und noch scharf. Der schleimige Niederschlag wurde durch Absaugen abgetrennt. Er besteht nicht mehr aus Ozonid; setzt aus saurer Jodkalilösung kein Jod in Freiheit; in heißem Wasser ist er leicht löslich, nicht in Äther und Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird er durch Kochsalz wieder ausgefällt. Fuchsinschweflige Säure wird sofort violettrot gefärbt. Anscheinend handelt es sich um das Natriumsalz des Adipinsäurehalbaldehyds. Ausbeute etwa 2 g.

Die Lösung wurde eingeengt und nach dem Ansäuern häufig ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleiben 5,4 g rohe Adipinsäure. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Essigester, Schmp. 149—150°.

Ausbeute an Aldehydsäure und Adipinsäure 66 % d. Theorie.

6. Spaltung von Ölsäureozonid mit konz. Salpetersäure.

13,3 g Ölsäureozonid wurden mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (63 %) versetzt. In der Kälte tritt keine merkliche Reaktion ein. Die Substanz wurde 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei keine NO_2-Entwicklung beobachtet wurde. Es wurde mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der nach Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand erstarrt teilweise. Er zeigt keine Aldehydreaktion mehr (Fuchsinschweflige Säure wird nicht gefärbt).

Destillation: Bei 12 mm und 150—60° gehen über

3,3 g Pelargonsäure = 51,8 % der Theorie.

0,6435 g Sbstz. verbrauchen 41,8 ccm n/10 Lauge = 101,2 %.

Bei 2 mm und 176—84° gehen über

3,3 g Azelainsäure = 43,6 % der Theorie.

Einmal aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 104—105°.

Der Kolbenrückstand beträgt 1,5 g. Bei 150° Badtemperatur war unter starkem Schäumen Zersetzung der Substanz unter Braunfärbung eingetreten.

7. Spaltung von Ölsäureozonid mit Caro'scher Säure.

In einem Rundkolben werden 10 g Ölsäureozonid mit Eisstückchen überschichtet. Hierzu läßt man im Laufe von 15 Minuten Carosche Säure, aus 25 g Kaliumpersulfat und 30 ccm 50%iger Schwefelsäure hergestellt, zutropfen. Man schüttelt häufig um und läßt 1½ Stunden bei Raumtemperatur und ½ Stunde am siedenden Wasserbad reagieren. Die in der Wärme homogene Lösung scheidet sich in der Kälte in 2 Schichten. Es wird ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleibt eine ölige, nach Aldehyd riechende Flüssigkeit. Bei der Destillation wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

110—120°	14 mm,	2,0 g	Nonylaldehyd	= 46,5 % d. Theorie
105—122°	2 mm,	1,2 g	Pelargonsäure	= 24,5 % „ „
184°	2 mm,	2,9 g	Azelainsäuregemisch	= 53,2 % „ „

Kolbenrückstand 2,3 g.

Bei 100° Badtemperatur tritt starke Dunkelfärbung des Destillationsproduktes ein.

Die Pelargonsäure war aldehydhaltig. Fuchsinschweflige Säure wurde gefärbt. Titration: 0,4557 g verbrauchen 25,3 ccm n/10 Lauge = 87,8 % Säure.

Das Azelainsäuregemisch wird von siedendem Wasser nicht vollständig gelöst; das zurückbleibende Öl erstarrt in der Kälte und hat Aldehydreaktion. Es ist Azelainsäurehalbaldehyd. Schmp. 72 bis 76° unscharf; es reagiert mit Semicarbazidacetat unter Abscheidung des Azelainsäurehalbaldehydsemicarbazon. Aus Methanol Schmp. 125—126°.

8. Versuche zur Ozonidspaltung mit anderen Oxydationsmitteln.

α) Natriumnitrit mit konzentrierter Salpetersäure.

4 g Ölsäureozonid wurden mit etwa 300 mg Nitrit versetzt und tropfenweise 5 ccm konz. Salpetersäure zugegeben. Die Oxydation verläuft sehr heftig unter starker NO_2-Entwicklung, nach deren Beendigung zeigt die zurückbleibende Substanz Aldehydreaktion (Geruch, Fuchsinschweflige Säure-Reaktion). Semicarbazidacetat fällt aus wässrig alkoholischer Lösung Semicarbazon.

β) Gelbe rauchende Salpetersäure.

4 g Ölsäureozonid wurden unter Eiskühlung mit 5 ccm gelber rauchender Salpetersäure versetzt. Hierbei tritt keine Reaktion ein.

Bei Zimmertemperatur wird die Säure rasch entfärbt und es tritt Erwärmung ein. Auf dem Wasserbad erhitzt, findet dann plötzlich eine kräftige Oxydation statt, die unter starker NO_2-Entwicklung vor sich geht. Nach deren Beendigung wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge die Säure soweit neutralisiert, daß gerade noch kongosauer ist. Es wird ausgeäthert. Der Ätherrückstand ist zuerst ölig, erstarrt dann teilweise, ist stark gelbgefärbt und riecht esterartig. Eine Probe mit Zink und Säure reduziert und mit Chloroform und Kalilauge behandelt, zeigt positive Isonitrilreaktion, welche die Bildung von Nitrokörpern anzeigt.

γ) Jod in alkalischer Lösung. (Lit. 39.)

4 g Ölsäureozonid wurden in 2 n-Natronlauge in Lösung gebracht; unter Erwärmung tritt Spaltung des Ozonids ein und es entsteht eine klare Lösung, die aldehyd-rosenartig riecht. Es wurde eine Lösung von 4 g Jod und 8 g Jodkali in 80 ccm Wasser zugegeben und das Gemisch 4 Stunden bei 18—20° Raumtemperatur geschüttelt. Nach Auflösen des Jods in SO_2 wurde ausgeäthert, der Äther mehrmals mit wenig Sodalösung zur Entfernung von überschüssigem SO_2 geschüttelt. Der Ätherrückstand enthält noch Aldehyde. Ein zweiter Ansatz wurde 17 Stunden geschüttelt und wie oben aufgearbeitet. Auch hier war keine vollständige Oxydation der Aldehyde eingetreten. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert, bei 12 mm und 60—90° gehen mit Joddämpfen braungefärbte Fraktionen über, die Stärkelösung blaufärben und durch Thiosulfat entfärbt werden. Der Rückstand enthielt Azelainsäure, auf Ton von den Schmieren befreit, hatte sie den rohen Schmelzpunkt 90—91°.

δ) Mit verdünnter Salpetersäure. (Lit. 45.)

5 g Ölsäureozonid wurden mit einer Mischung von 6,6 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 13,4 ccm Wasser versetzt und am Wasserbad erwärmt. Zu heftige Reaktion wird durch Eintauchen in kaltes Wasser abgeschwächt. Nach 4stündigem Erwärmen ist aller Aldehyd oxydiert. Es sind jedoch Nitroverbindungen entstanden. Die Substanz löst sich z. B. unter starker Orangefärbung in Alkali, die beim Ansäuern in Gelb übergeht.

ε) Mit Hypojodid.

1,4 g Jod werden in 2 n-Lauge gelöst und zu 2 ccm Ölsäureozonid zugegeben. Unter starker Erwärmung tritt Reaktion ein. Gegen Ende wurde noch kurz über der Flamme erhitzt. Es wurde mit Schwefelsäure angesäuert, das abgeschiedene Jod mit Thiosulfat gelöst und ausgeäthert. Der Ätherrückstand, ölige, teilweise feste Substanz, zeigt noch Aldehydreaktionen, und Jodoformgeruch. Beim Erhitzen im Reagenzglas Braunfärbung. Jod wird nicht abgespalten.

9. Versuche zur katalytischen Oxydation von Ozoniden.

1 g Ölsäureozonid wurde in 20 ccm Wasser suspendiert. Nach Zusatz von einigen 100 mg frischgefälltem Manganohydroxyd als Katalysator wurde in einer Schüttelbirne mit reinem Sauerstoff geschüttelt. Nach 6 Stunden war keine Sauerstoffaufnahme zu beobachten.

0,75 g Ölsäureozonid wurden in 30 ccm Eisessig mit 0,5 ccm Manganiacetatkatalysator (D. R. P. Nr. 369 636) 6 Stunden in einer Schüttelbirne geschüttelt, ohne daß Sauerstoffaufnahme beobachtet wurde.

0,5 g Ölsäureozonid sind in 10 ccm Methanol gelöst. Nach Zusatz von 500 mg Palladium-Baryumsulfat-Katalysator wurde bei 19° in der Mikroapparatur 2 Stunden mit reinem Sauerstoff geschüttelt. Nach 2 Stunden war keine Aufnahme zu beobachten. Es trat auch nach Erwärmen bis beinahe zum Siedepunkt des Methanols keine Sauerstoffaufnahme ein. Ebenfalls nicht nach Zusatz von etwa 100 mg Calciumnonylat und 2stündigem Schütteln. Die vom Katalysator befreite Lösung zeigt Ozonidreaktion. Jodausscheidung aus angesäuerter Jodkalilösung. Nach Kochen mit Wasser mit Titanschwefelsäure behandelt wird Pertitansäure gefällt.

J. Reduktive Ozonidspaltung.

1. Spaltung von Ölsäureozonid mit Ferrocyankalium.

5 g Ölsäure wurden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff bis zur Brombeständigkeit ozonisiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum größtenteils entfernt, das Ozonid in 50 ccm Aceton aufgenommen und eine Lösung von 30 g Kaliumferrocyanid in 120 ccm Wasser zugegeben. Die Mischung wird 24 Stunden geschüttelt. Hierauf saugt man von dem entstandenen Niederschlag ab, wäscht letzteren mit viel Äther. Der Äther dient zum Ausschütteln der wässerig-acetonischen Lösung. Die sauren Bestandteile wurden dem Äther mit viel Lauge unter Stickstoff entzogen. Nach Verdampfen des mit Natriumsulfat getrockneten Ätheracetongemisches gingen 0,65 g Nonylaldehyd bei 82—95° 15 mm über = 26 % der Theorie.

Die sauren Bestandteile wurden nach Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure in Äther aufgenommen und nach Abdampfen des Äthers fraktioniert destilliert. Es gingen über von 120—150° bei 12 mm 1,7 g Pelargonsäure = 60,7 % d. Th. Von 190—245° 2,6 g Azelainsäuregemisch = 81,3 % d. Th.

Der Nonylaldehyd wurde durch sein Semicarbazon gekennzeichnet. Aus Methanol umkristallisiert, hatte es den Schmelzpunkt 98 bis 99°.

2. Spaltung von Ölsäureozonid mit Bisulfitlauge.

In einen Überschuß von Bisulfitlauge (30 ccm einer 40%igen Lauge) wurden nach und nach das Ozonid von 10 ccm Ölsäure eingetragen. Die Reaktion geht unter Erwärmung vor sich. Nach Beendigung der Umsetzung ist das Gemisch zuerst klar, beim Abkühlen fällt die Aldehydbisulfitverbindung ölig aus. Sie konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das Gemisch wird angesäuert und mit Wasserdampf der Aldehyd übergetrieben. Im Rückstand verbleiben die Säuren. Aldehyd und Säuren werden — beide getrennt — in Äther aufgenommen, letzterer mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft, die Rückstände fraktioniert destilliert. Alle Operationen wurden im sauerstoffreien Stickstoffstrom ausgeführt, sodaß Autoxydation nicht eintreten konnte. Die Ausbeuten beziehen sich auf die destillierten Produkte. Versuch 1 wurde mit frisch ozonisierter Ölsäure ausgeführt, Versuch 2 mit einem Ozonid, das 2 Tage in einem verschlossenen Glase unter N_2 gestanden hatte.

Ausbeuten:

Nonylaldehyd	1. 0,6 g = 12,3 %	2. 1,4 g = 28,5 %
Pelargonsäure		1,9 g = 33,9 %
Azelainsäuregemisch	7,3 g	4,3 g = 67,2 %.

3. Spaltung von Ölsäureozonid mit Natriumhydrosulfit.

Zu den Versuchen wurde technisches Natriumhydrosulfit der Firma E. Merck verwendet. Seine Wertbestimmung wurde durch Titration mit Kaliumferricyanid bestimmt. Es hatte 60 % Gehalt.

0,2697 g Sbstz. verbr. 20,9 ccm n/10 Kaliumferricyanid = 59,65 %
0,2643 g „ „ 20,8 „ „ „ = 60,6 %

In eine Aufschlämmung von 30 g Natriumhydrosulfit in 30 ccm Wasser wurde bei 0° allmählich das Ozonid von 10 g Ölsäure zugegeben. Es tritt keine Reaktion ein. Bei Zimmertemperatur unter Umschütteln setzt jedoch die Reaktion sehr schnell ein; sie wurde durch zeitweises Eintauchen in eine Kältemischung und durch Einwerfen von Eisstückchen in mäßigen Grenzen gehalten. Die Reduktion wurde im N_2-Strom ausgeführt. Das Ende der Reduktion erkennt man am Aufklären der Lösung. Beim starken Abkühlen fallen aus der Lösung ölige Produkte aus, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Es wurde angesäuert und die Bisulfitverbindung mit Wasserdampf zersetzt. Der Nonylaldehyd geht mit den Wasserdämpfen über und wird in der Vorlage unter N_2 aufgefangen. Durch Ausschütteln mit Äther erhält man aus dem Vorlauf den Aldehyd, aus dem Destillationsrückstand die sauren Bestandteile.
Versuch 1 wurde mit frisch ozonisierter Ölsäure ausgeführt.
Versuch 2 mit Ölsäureozonid, das 2 Tage unter N_2 gestanden hatte.

Ausbeuten:

Nonylaldehyd:	1. 1,2 g = 24 %	2. 1,4 g = 28,5 %
(Dest. Produkt)		
Säuren (roh):	7,7 g	7,6 g

4. Spaltung von Cyclohexenozonid mit Natriumhydrosulfit.

Das polymere Cyclohexenozonid läßt sich mit Natriumhydrosulfit ebenfalls leicht aufspalten. 2,1 g Cyclohexenozonid wurden nach und nach in eine gesättigte Lösung von 5 g Natriumhydrosulfit eingetragen. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Kühlschrank stehen lassen. Nach einigen Tagen waren 1,7 g (im Exsiccator getrocknete) Bisulfitverbindung auskristallisiert, entsprechend 34,7 %. Durch Ausäthern des Rückstandes konnten 0,9 g Adipinsäure gewonnen werden = 38,3 % der Theorie.

5. Katalytische Hydrierung von Ozoniden.

a) Ölsäureozonid.

7 g Ölsäure ($^1/_{40}$ Mol) wurden in 30 ccm Chloräthyl gelöst und bei —35° bis zur Brombeständigkeit ozonisiert, was 3—4 Stunden dauerte. Das Ozonisationsprodukt wurde in die Schüttelbirne gebracht, das Chloräthyl größtenteils verdampft und der Rückstand in 50 ccm Methanol gelöst. Nach Zugabe von 1 g Palladiumbariumsulfat Trägerkatalysator wurde unter Wasserstoff geschüttelt. Bei 3 Versuchen betrug die Wasserstoffaufnahme:

Versuch 1:	Theorie	599 ccm,	gef.	444 ccm	= 74,13 %
„ 2:	„	599 „	„	508 „	= 84,8 %
„ 3:	„	597 „	„	473 „	= 79,24 %.

Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird das Reaktionsprodukt rasch in eine konz. Lösung von Semicarbazidacetat filtriert. Die Mischung wird $^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt und hierauf unter Umrühren in Eiswasser eingegossen, wobei die Semicarbazone kristallisiert ausfallen. Man saugt ab und trocknet im Exsiccator. Aus der Mutterlauge kristallisiert nach Verdampfen des Methanols nochmals eine kleine Menge der Semicarbazone aus.

Ausbeute:

Versuch 1: Vereinigte Semicarbazone, rohes trockenes Produkt, 7,5 g = 71,4 % der Theor.

Trennung der Semicarbazone (von Versuch 2).
Die feuchten Semicarbazone werden mit einem großen Überschuß gesättigter Bicarbonatlösung und mit Äther geschüttelt, bis alles gelöst ist. Man trennt die beiden Schichten. Nach dem Trocknen des Äthers und Verdampfen hinterbleibt 4,0 g rohes trocknes Nonylaldehydsemicarbazon = 80 % d. Theor. Aus Methanol, Schmp. 100—101°.

Aus der Bicarbonatlösung fällt man mit Schwefelsäure das Azelainsäurehalbaldehydsemicarbazon.

Ausbeute 4,6 g = 83,6 % d. Theor. Aus Methanol Schmp. 162°.

Aus der Mutterlauge der Semicarbazonfällung wurden in diesem Versuch mit Äther noch 1,4 g Säuren extrahiert = 16,4 %.

In Versuch 3 wurde der Nonylaldehyd direkt isoliert. Das Hydrierungsprodukt = die methylalkoholische Lösung der Aldehyde bezw. der Säuren wird im Vakuum eingeengt, darauf in Äther aufgenommen und dem Äther mit Soda und Lauge die sauren Bestandteile entzogen. Alle Vorgänge wurden unter Stickstoff ausgeführt. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde fraktioniert destilliert.

Ausbeuten: 2,2 g Nonylaldehyd = 62,6 %. Aus der alkalischen Lösung wurden 5,7 g Rohsäuren erhalten.

Man kann die Trennung der Semicarbazone auch in der Weise ausführen, daß man die getrockneten Semicarbazone in Äther aufnimmt. Das Azelainsäurehalbaldehydsemicarbazon ist in Äther unlöslich, das Nonylaldehydsemicarbazon dagegen sehr leicht. Man trennt durch Absaugen und wäscht mit Äther nach. Der Rückstand hatte nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol den Schmelzpunkt 162°. Aus dem Äther bleibt als Rückstand das Semicarbazon des Nonylaldehyds, welches sich nur schwer aus Methanol umkristallisieren ließ. Nach einmaligem Umkristallisieren schmolz es bei 96—97°.

b) Cyclopentenozonid.

3 g Cyclopenten werden in 20 ccm Hexan gelöst und bei —45° bis zur Sättigung mit Ozon behandelt, unter Vermeidung von Überozonisation. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Trocknen des flüssigen Ozonids ½ Stunde bei 10 mm und 15° wurden 1,063 g in einer Schüttelbirne eingewogen, 10 ccm Methanol und 1 g Palladiumkatalysator zugegeben. Unter gelindem Überdruck wird dann geschüttelt.

Versuch 1: Theorie 218 ccm, gef. 152 ccm = 69,5 %
„ 2: „ 210 „ „ 153 „ = 72,9 %
„ 3: „ 946 „ „ 682 „ = 72,1 %.

In Versuch 3 waren 4,5 g Cyclopentenozonid in 20 ccm Methanol hydriert worden.

Der Aldehyd wurde als Dioxim isoliert. Die hydrierte Lösung wird vom Katalysator durch Absaugen auf der Nutsche befreit, der Rückstand mit einem Überschuß einer wässerigen Hydroxylaminlösung (aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat) versetzt und der Alkohol im Vakuum abgedampft.

Bei Versuch 1 kristallisierten aus dem Rückstand nach und nach 0,85 g Glutardialdehyd-Dioxim = 70 % d. Theor. Die aus der Wasserstoffmenge berechnete Dioximausbeute beträgt 0,83 g. Das Roh-

produkt hat den Schmelzpunkt 164°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser hatte das Produkt den von Harries angegebenen Schmelzpunkt 170—171°. Ausbeute an reinem Produkt 0,65 g Glutardialdehyddioxim.

2,4663 mg Sbstz., 0,454 ccm N 22,5°, 763 mm.
Gef. % N = 21,38. Ber. % N = 21,53.

Nicht so gut sind die Ausbeuten, wenn der Aldehyd direkt isoliert wird. Bei Versuch 3 (Einwage 4,5 g) wurde nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme und Abtrennen des Katalysators das Methanol in einer Widmer-Spirale abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert destilliert. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen:

11 mm	40°—69°	1,4 g	Sbstz.
11 mm	71°	1,0 g	„ Glutardialdehyd.
11 mm	bis 140°	0,3 g	„

Die konstant siedende 71°-Fraktion wurde unter N_2 aufgefangen, eingeschmolzen und zur Analyse gebracht.

4,995 mg Sbstz., 10,510 mg CO_2, 3,970 mg Wasser.
Gef. % C = 57,38 % H = 8,89.
Ber. % C = 60,0 % H = 8,0 für $C_5H_8O_2$.
„ % C = 56,8 % H = 9,54 „ $C_9H_{18}O_4$.

Die Analysendaten stimmen auf Gemische von Glutardialdehyd und Glutardialdehydtetramethylacetat. Es errechnet sich aus den Mittelwerten 69,83 % Acetal und 30,17 % Dialdehyd.

Aus dem Vor- und Nachlauf konnten mit Hydroxylaminlösung noch 0,9 g Glutardialdehyddioxim gefällt werden.

c) Cyclohexenozonid.

5 g festes polymeres Cyclohexenozonid wurden in 80 ccm Methanol suspendiert und 1,5 g Palladiumkatalysator zugesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einen Rührautoklaven gebracht und mit 20 Atm. Wasserstoff belastet. Es wurde 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann unter langsamer Erwärmung die Temperatur weitere 3 Stunden bei 40—50° gehalten und zum Schluß kurze Zeit auf 90—100° erhitzt. Hierauf wird abkühlen lassen. Das Reaktionsprodukt ist nach Abtrennen des Katalysators eine klare Lösung. Sie zeigt nach Kochen mit Säuren Aldehydreaktion. Es entsteht hierbei also das Tetramethylacetal des Adipindialdehyds. Die Aufarbeitung erfolgte über das Dioxim.

Zu der vom Katalysator befreiten Lösung von 5 g hydriertem Cyclohexenozonid in 80 ccm Methanol wurde eine Lösung von 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 ccm verdünnter Salzsäure gegeben, und im Vakuum der Alkohol abdestilliert. Der in Wasser gelöste Rückstand wird mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Es kristallisierten 3,3 g Adipindialdehyddioxim = 59 % d. Theor. Aus Methanol

2mal umkristallisiert, war es schmelzpunktsrein. Schmelzpunkt 183—84°.

2,545 mg Sbstz., 0,410 ccm N bei 23,5° 766 mm.
Gef. % N = 19,24. Ber. % N = 19,44.

Destillation des Reaktionsproduktes:

Ein zweiter Ansatz von 5 g Cyclohexenozonid wurde durch Fraktionierung aufgearbeitet. Das Methanol wurde in einer Widmerspirale abdestilliert, der Rückstand im Vakuum destilliert. Es gingen folgende Fraktionen über:

18 mm 98—108° 1 g
18 „ 112° 1,2 g Tetramethylacetal des Adipindialdehyds,
16 „ —180° 1,5 g (geht zum Teil braungefärbt über).
0,3 g blieben im Kolben als Rückstand.

Eine Probe der zweiten Fraktion wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und erwärmt. Nach Zugabe von Semicarbazidacetatlösung und etwas Natriumacetat zur Neutralisation der Schwefelsäure kristallisierte ein Semicarbazon, das, aus Essigester einmal umkristallisiert, den Schmelzpunkt 206° hat.

Fraktion 1 und 2 wurden vereinigt und mit Hydroxylaminchlorhydratlösung 2 Stunden geschüttelt. Es kristallisierten dabei 1,0 g Dioxim aus. Nach Neutralisation der freien Säure wurden noch 0,3 g Adipindialdehyddioxim gewonnen.

d) Mesityloxydozonid.

3 g Mesityloxyd wurden bei —50° in 20 ccm Hexan genau bis zur Sättigung der olefinischen Doppelbindung ozonisiert. Das Hexan wird im Vakuum verdampft und der Rückstand in Methanol aufgenommen. Nach Zusatz von 1 g Bariumsulfat-Palladiumkatalysator wurde bei 18° und 737 mm mit Wasserstoff geschüttelt.

Theorie 737 ccm, gef. 271 ccm = 36,7 % d. Theor.

Die Lösung zeigt keine Ozonidreaktionen mehr. Durch Absaugen wird der Katalysator abgetrennt, der Rückstand im Vakuum auf das halbe Volumen eingeengt, wobei das gebildete Aceton abdampft. Der Rückstand wurde mit der doppelten theoretischen Menge p-Nitrophenylhydrazin in essigsaurer Lösung in der Siedehitze gefällt. Dabei fallen 3,0 g Osazon vom unscharfen Schmelzpunkt 274 bis 76° (Neuberg 277°) aus. Beim Einengen des Rückstandes kristallisieren 1,7 g unreineres Produkt. Rohausbeute 4,7 g = 45,2 % d. Theor. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol wurde das Rohprodukt gereinigt. Schmp. 284—85°.

2,456 mg Sbstz., 0,525 ccm N bei 22,5° und 763 mm.
Gef. % N 24,79, Ber. % N 24,56.

6. Umsetzung von Ozoniden mit Grignardverbindungen.

a) Ölsäureozonid und Phenylmagnesiumbromid.

Ozonide reagieren mit Grignardverbindungen. Versetzt man eine Lösung von Ölsäureozonid in Benzol mit einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid, so findet eine heftige Umsetzung statt. Durch Titration der Grignardverbindung und genaue Einwage des Ölsäureozonids konnte festgestellt werden, daß auf 1 Mol Ölsäureozonid 4 Mole Grignardverbindungen zur Reaktion gelangen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chlorammoniumlösung zersetzt. Die Ätherbenzolschicht wurde von der wässerigen Schicht abgetrennt, letztere angesäuert und erneut ausgeäthert. Den vereinigten Ätherauszügen wurden saure Bestandteile mit Sodalösung entzogen, hieraus die Säure wieder freigemacht und mit Äther aufgenommen. Äther 1 enthält Neutralteile, Äther 2 saure Bestandteile.

Äther 1 wurde nach dem Trocknen abgedampft, der Rückstand fraktioniert:

12 mm 115—130° Biphenyl (aus Methanol Schmp. 70°)
11 „ 170° konstant siedendes gelbes Öl.

Fraktion 2 entfärbt Bromtetrachlorkohlenstoff sehr langsam. Alkalische Permanganatlösung wurde beim Erwärmen entfärbt. Etwa 0,1 g Substanz wurden mit alkalischer Permanganatlösung in der Hitze behandelt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Vom Braunstein abfiltriert, wurde ausgeäthert. Es bleibt ein Ätherrückstand (Pelargonsäure?).

Aus der eingedampften wässerigen Lösung kristallisiert beim Abkühlen eine geringe Menge Benzoesäure, Schmelzpunkt 121°.

Das Öl wurde zur Analyse gebracht:
4,86 mg Sbstz., 14,69 mg CO_2, 4,48 mg H_2O.
Gef. % C = 82,45, % H = 10,32.
Ber. % C = 82,57, % H = 10,09, für $C_{15}H_{22}O$.

Die Substanz erstarrt beim Abkühlen. Schmp. + 20°.

Aus dem Äther 2 wurden saure Bestandteile destilliert.
0,3 mm 145° gelbe ölige Flüssigkeit.
0,3 mm 160—180° uneinheitliche Substanz, teilweise kristallisierend.

b) Ölsäureozonid und Äthylmagnesiumbromid.

In der oben beschriebenen Weise wurde Ölsäureozonid mit Äthylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ammonchloridlösung zersetzt, nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde ausgeäthert und dem Äther mit Lauge die sauren Bestandteile entzogen.

Äther 1 Neutralbestandteile, Äther 2 Säuren.
Äther 1: Nach Abdampfen des Äthers wird fraktioniert:
13 mm 104—125° Fraktion I Hauptmenge bei 115° 13 mm.
13 mm 125—157° Fraktion II.

Fraktion I wurde nochmals destilliert. Sie ging konstant über bei 10 mm 102°. Das Produkt reagiert mit Semicarbazidacetat. Die aus Methanol umkristallisierte Substanz hatte den Schmelzpunkt 64—65°. Paranitrophenylhydrazin fällte ölige Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die Flüssigkeit wurde analysiert.

4,867 mg Sbstz., 13,345 mg CO_2, 5,770 mg H_2O.
Gef. % C = 74,78, % H = 13,25.
Ber. % C = 77,65, % H = 13,95 für das Keton $C_2H_5CO(CH_2)_7CH_3$.

Äther 2, saure Bestandteile.

Äther 2 wurde verdampft. Der Rückstand kristallisiert beim Erkalten teilweise. Er wurde destilliert:

5 mm 115—126° gelbliche Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage.
5 mm 170—178° gelbes Öl.

Fraktion I wurde mit n/10 Lauge titriert.
0,3158 g Sbstz. verbrauchen 14,3 ccm n/10 Lauge.
Berechnet für $C_2H_5CHOH(CH_2)_7COOH$, Mol. Gew. 202 = 15,6 ccm.
Gefunden 91,5 %.
Die Substanz läßt sich aus verdünntem Alkohol leicht umkristallisieren. Schmp. 49—50°.

4,884 mg Sbstz., 13,345 mg CO_2, 5,41 mg H_2O.
Gef. % C = 74,52, % H = 12,39.
Ber. % C = 65,35, % H = 10,9.
Berechnet für $C_2H_5CHOH(CH_2)_7COOH$.

c) Cyclohexenozonid und Äthylmagnesiumbromid.

Polymeres Cyclohexenozonid reagiert bei nicht zu starker Kühlung (etwa +10°) mit Äthylmagnesiumbromid. Es wurde beobachtet, daß etwa 2 Mol Grignardverbindung pro 1 Mol Ozonid zur Reaktion gelangten. Die durch Zersetzung mit Chlorammonium, Ausäthern etc. gewonnenen Produkte wurden destilliert. Es wurden neutrale, flüssige Substanzen erhalten, die sich bald unter Braunfärbung zersetzten, und keine Ähnlichkeit mit den zu erwartenden Produkten, z. B.

$$\underset{(+2H)}{C_2H_5CO(CH_2)_4}\underset{(+2H)}{COC_2H_5}$$ hatten.

Siedepunkt der Hauptfraktion 14 mm, 76—96°
II. Fraktion 14 mm, 115—135°.

d) Geraniolozonid und Äthylmagnesiumbromid.

Geraniolozonid reagiert ungeheuer heftig mit Grignardverbindungen. Pro Mol Ozonid reagieren 5—6 Mole Grignardverbindungen. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben aufgearbeitet. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum hinterbleiben ölige Produkte, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Beim Versuch der Destillation trat bei 50° Badtemperatur unter heftigem Schäumen plötzlich Zersetzung ein.

Literatur-Verzeichnis.

1. C. D. Harries, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen. Berlin 1916.
2. H. Staudinger, B. 58, 1088 (1925).
3. A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide. Dresden, Leipzig 1931.
4. F. G. Fischer, A. 476, 233 (1929).
5. F. G. Fischer, H. Düll und J. L. Volz, A. 486, 80 (1931).
6. C. D. Harries, A. 374, 288 (1910).
7. C. D. Harries und K. Langheld, A. 343, 352 (1905).
8. C. D. Harries und R. Koetschau, A. 374, 321 (1910).
9. A. v. Baeyer und V. Villiger, B. 33, 1569 (1900).
10. E. Briner, A. Demolis und H. Paillard, Helv. Chim. XIV, 794 (1931).
11. Dieselben, Helv. Chim. XV, 201 (1932).
12. E. Erdmann, J. pr. (2), 85, 78 (1912).
13. H. L. J. Bäckström, Ctr. Bl. 99, I, 147 (1928).
14. M. Bodenstein, Sitzungsber. d. Preuß. Ak. d. Wiss., 1931, S. 73.
15. M. Soret, C. r. 61, 941 (1865) Pogg. Ann. 141, 294 (1870).
16. A. Ladenburg, B. 34, 631 (1901).
17. M. Stoll und W. Scherrer, Helv. Chim. XIII, 142 (1930).
18. J. Houben, Methoden der organischen Chemie I, 42 (1925).
19. C. Engler und W. Wild, B. 30, 1669 (1897).
20. C. Harries und R. Koetschau, B. 42, 3305 (1909).
21. C. Harries und F. Evers, A. 390, 238 (1912).
22. F. G. Fischer und K. Löwenberg, A. 464, 69 (1928).
23. F. W. Semmler, B. 42, 246 (1909).
24. C. Harries und Palmén, B. 43, 1432 (1910).
25. G. Brus und G. Peyresblanques, C. r. 187, 984 (1928).
26. A. v. Baeyer und V. Villiger, B. 33, 858 (1900).
27. C. D. Harries und Thieme, B. 39, 2844 (1906).
28. C. D. Harries und W. Franck, A. 374, 356 (1910).
29. C. D. Harries, B. 45, 936 (1912).
30. E. H. Riesenfeld und M. Schwab, B. 55, 2088 (1922) und Zeitschr. f. Physik 11, 12 (1922).
31. G. Brus und G. Peyresblanques, C. r. 190, 501 (1930).

32. A. Rieche, Zeitschr. f. angew. Chemie 44, 590 (1931).
33. Ch. Jühling, (Dissertation München 1932).
34. H. N. Stephens, J. Am. Chem. Soc. 50, 568 (1928). B. 64, 637 (1931).
35. N. Zelinsky und P. P. Borissow, B. 63, 2362 (1930).
36. C. D. Harries, D. R. P., 321 567; 324 663; 332 478; 332 594.
37. C. D. Harries und R. Seitz, A. 395, 253 (1912).
38. C. D. Harries, B. 42, 446 (1909).
39. W. Windaus und H. Schiele, B. 56, 846 (1923).
40. R. Pummerer, L. Rebmann und W. Reindel, B. 64, 492 (1931).
41. R. Pummerer, G. Ebermayer und K. Gerlach, B. 64, 805 (1931).
42. F. Reindel und H. Kipphan, A. 493, 181 (1932).
43. A. Wohl und H. Schweitzer, B. 39, 890 (1906).
44. A. Marschall (Dissertation Freiburg 1932).
45. F. Krafft, B. 15, 1717 (1882).

Lebenslauf.

Am 25. Januar 1907 wurde ich als Sohn des Apothekers Wilhelm Düll in Heidelberg geboren. Vom Herbst 1916 bis 1920 besuchte ich das humanistische Gymnasium in Heidelberg, vom Herbst 1920 das humanistische Gymnasium in Kempten im Allgäu, das ich am 2. April 1925 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1925 begann ich in München mit dem Chemie-Studium, das ich infolge Ablebens meines Vaters nach zwei Semestern unterbrach. Im März 1926 begann ich mit der Ausbildung zum Apotheker im eigenen Geschäft. Mit Beginn des Sommersemesters 1925 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert und setzte mein Chemiestudium am dortigen Physikalisch-Chemischen Institut fort. Das pharmazeutische Vorexamen bestand ich am 28. März 1928 in Augsburg, am 30. Juli des gleichen Jahres legte ich den ersten Teil der Verbandsprüfung in Berlin ab. Im Wintersemester 1928/29 wurde ich in München immatrikuliert und bestand dort am 26. April 1930 das zweite Verbandsexamen. Im Sommersemester 1930 studierte ich in München Pharmazie. Die vorliegende Arbeit wurde am 25. Juni 1930 am Chemischen Universitätslaboratorium in Freiburg begonnen und war am 1. März 1932 abgeschlossen.